

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

VON FRIEDRICH MÖGLICH · RUDOLF RITSCHL · ROBERT ROMPE

BAND 1 · HEFT 5 · 1953

AKADEMIE-VERLAG BERLIN

I N H A L T

	Seite
G. LEIBFRIED und W. BRENIG: Schwingungsspektren fester Körper	187-218
W. I. KRASSOWSKI: Untersuchung der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels	219-238

Schwingungsspektren fester Körper

Von G. LEIBFRIED und W. BREINIG

Einleitung

Die Bausteine eines festen Körpers sind Atome und Ionen. Der mechanische Zustand wird vollständig beschrieben durch Angabe der Atomlagen in Abhängigkeit von der Zeit. Die entscheidende Größe für die Bewegung der Atome ist die potentielle Energie als Funktion der Lagekoordinaten. Die Ruhelagen der Atome eines unverspannten Gitters sind durch das Minimum der potentiellen Energie definiert. Zweckmäßigerweise beschreibt man den mechanischen Zustand durch die Verschiebungen der einzelnen Atome aus ihren Gleichgewichtslagen. In vielen, physikalisch interessierenden Fällen sind die Verschiebungen so klein, daß es sinnvoll ist, die potentielle Energie nach Potenzen der Verschiebungen zu entwickeln und nur die niedrigsten Potenzen zu berücksichtigen (Methode der kleinen Schwingungen). Das konstante Glied dieser Entwicklung, die Energie im Gleichgewicht, verschwindet bei geeigneter Normierung des Potentials. Das lineare Glied gibt ebenfalls keinen Beitrag, da man um die Gleichgewichtslage entwickelt hat. Das quadratische Glied liefert den entscheidenden Beitrag für die Mechanik kleiner Verrückungen. Höhere Glieder werden vernachlässigt.

Die Beschreibung des festen Körpers durch diese Näherung ist mathematisch leicht zu übersehen. Die einfachsten Schwingungen des Atomverbandes sind Eigenschwingungen, wobei sich alle Atome mit der gleichen Frequenz (der Eigenfrequenz) um ihre Ruhelage bewegen. Die Zahl der unabhängigen Eigenschwingungen und der entsprechenden Eigenfrequenzen ist gleich der Zahl der Koordinaten. Der allgemeinste Schwingungszustand ist eine Überlagerung aller Eigenschwingungen mit konstanten Koeffizienten. Das mechanische System erweist sich als äquivalent einem System unabhängiger linearer Oszillatoren, deren Frequenzen die Eigenfrequenzen sind.

Die Anzahl der Koordinaten eines makroskopischen Festkörpers ist sehr groß. In diesem Fall ist der Abstand benachbarter Eigenfrequenzen klein gegen den gesamten Frequenzbereich. Man kann daher eine Verteilungsfunktion $Z(\omega) d\omega$ definieren, welche die Anzahl der Eigenfrequenzen in einem Frequenzintervall $(\omega, \omega + d\omega)$ angibt. Integration der Verteilung gibt die gesamte Anzahl der Eigenfrequenzen. Division von Z durch diese Anzahl liefert eine auf 1 normierte Verteilungsfunktion $z(\omega)$, das Frequenzspektrum. Diese Funktion ist für makroskopische Stücke unabhängig von

Größe und Form des betrachteten Volumens, sowie auch von der Wahl der Randbedingungen auf dessen Oberfläche¹⁾.

Die spektrale Verteilung ist eine pauschale Beschreibung von mechanischen Eigenschaften des Atomgitters. Ihre zentrale Bedeutung erhält sie in der Thermodynamik des Festkörpers. Die thermodynamischen Größen setzen sich additiv aus den Beiträgen der oben erwähnten Oszillatoren zusammen. So wird etwa die thermische Energie $E = \sum_a \varepsilon(\omega_a, T)$.

$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$ ist die thermische Energie eines linearen Oszilla-

tors der Frequenz ω bei der Temperatur T . Die Summe ist über alle Eigenfrequenzen ω_a zu erstrecken; für einen aus N Atomen bestehenden Körper läuft a von 1 bis $3N$. Die Summe kann durch ein Integral über die Verteilungsfunktion ausgedrückt werden: $E = 3N \cdot \int \varepsilon(\omega, T) z(\omega) d\omega$. In die Berechnung der thermodynamischen Funktionen geht somit das Spektrum als einzige mechanische Größe ein.

Die spezifische Wärme $c = \frac{dE}{dT}$ ist eine der experimentell am genauesten untersuchten thermischen Größen. An der theoretischen Deutung der gemessenen spezifischen Wärmen hat sich daher auch die ganze hier behandelte Fragestellung entwickelt. In der klassischen Theorie ist $\varepsilon(\omega, T) = kT$ unabhängig von der Frequenz, es ist $E = 3NkT$ und $c = 3Nk$ konstant, unabhängig von der spektralen Verteilung. Das ist das DULONG-PETITSche Gesetz. Es ist richtig, solange kT/\hbar groß gegen die maximale Frequenz der Gitterschwingungen ist, gilt also für relativ hohe Temperaturen.

Die Messungen bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, daß die spezifische Wärme mit sinkender Temperatur im allgemeinen abnimmt. Die erste, qualitative Erklärung dieses Tatbestandes stammt von EINSTEIN (1907). EINSTEIN nimmt an, daß in erster Näherung jedes einzelne Atom sich unabhängig von den anderen so bewegt, als ob alle übrigen Atome in ihrer Gleichgewichtslage festgehalten würden. (EINSTEINSches Modell des festen Körpers.) In kubischen Kristallen sind dann alle Eigenfrequenzen gleich groß ($\omega_a = \omega_E$). Das Spektrum $z(\omega) = \delta(\omega - \omega_E)$ ist eine DIRACsche δ -Funktion, die Energie wird $E = 3N\varepsilon(\omega_E, T)$, die spezifische Wärme nimmt für $kT/\hbar \ll \omega_E$ exponentiell ab.

Dieser Ansatz ist jedoch zu grob, um die Messungen quantitativ zu erklären. Das Spektrum ist in Wahrheit eine Funktion, die sich kontinuierlich von $\omega = 0$ bis zur maximalen Frequenz erstreckt. Dieser Umstand wird zuerst von DEBYE (1912) berücksichtigt. Die Schwingungen des Atomgitters mit kleinen Frequenzen sind makroskopische elastische Schwingungen. Die spektrale Verteilung bei kleinen Frequenzen kann aus der Elastizitätstheorie

¹⁾ Die normalen Randbedingungen wären Forderung des Verschwindens der Kräfte oder der Verschiebungen auf der Oberfläche. Aus mathematischen Gründen bevorzugt man meist die Randbedingung der Periodizität. Man unterteilt einen unendlich ausgedehnten Kristall in periodisch angeordnete Volumina V und fordert, daß alle Verschiebungen ebenfalls diese Periode besitzen. Auf diese Weise erhält man ein mechanisches System von ebensoviel Freiheitsgraden, wie sie einem einzelnen Volumen V entsprechen.

ermittelt werden. Es zeigt sich, daß $Z(\omega)$ proportional zu ω^2 ist, wobei die Proportionalitätskonstante aus elastischen Daten berechnet werden kann. DEBYE extrapoliert diese, nur für kleine Frequenzen gültige Beziehung auf höhere Frequenzen. Die Verteilung muß bei einer Frequenz ω_D abgeschnitten werden, damit die Verteilung ebensoviel Frequenzen enthält, wie Atomkoordinaten vorhanden sind,

$$\left(Z = \frac{9 N \omega^2}{\omega_D^3}; \quad z = \frac{3 \omega^2}{\omega_D^3} \right).$$

Die charakteristische Größe des Spektrums ist die DEBYEsche Frequenz ω_D , die nur elastische Daten enthält. Ein Vergleich mit dem damaligen experimentellen Material über die spezifische Wärme ergab eine ausgezeichnete Übereinstimmung (s. Handb. d. Exper. Phys., Bd. VIII, 1).

Mit zunehmender Genauigkeit der Messungen und unter Berücksichtigung des Verlaufs der spezifischen Wärme in einem großen Temperaturbereich (vor allem bei tiefen Temperaturen) hat sich gezeigt, daß auch die DEBYEsche Darstellung des Spektrums nicht ausreicht. Die Gitterstruktur erzwingt bei hohen Frequenzen erhebliche Abweichungen vom elastischen Verhalten. Die ersten Ansätze zur Berechnung der spektralen Verteilung aus der Gittertheorie stammen von BORN und V. KARMAN (1913). Diese Berechnung ist nicht einfach. Zuerst müssen die Entwicklungsparameter der potentiellen Energie, die das mechanische Problem definieren, ermittelt werden. Eine Berechnung dieser Größen ist bisher nicht durchgeführt worden. Vielmehr schränkt man die Zahl der Parameter durch plausible Zusatzannahmen so ein, daß sie durch gemessene Größen wie elastische Konstanten, Ultrarot- und Ramanfrequenzen ausgedrückt werden können. Da die Kräfte zwischen den einzelnen Atomen (außer bei Ionenkristallen) schnell mit der Entfernung abfallen, berücksichtigt man nur die Parameter, die einer Kopplung nahe benachbarter Atome entsprechen. Im einfachsten Fall beschreibt man die Gitterbindung durch (in der Ruhelage unverspannte) Federn zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Die Federkonstanten können dann aus den elastischen Konstanten ermittelt werden. Hat man die Kopplungsparameter auf diese Weise bestimmt, so ist die Berechnung des Spektrums eine rein mathematische Aufgabe. Meist werden zur näherungsweisen Darstellung des Spektrums numerische Methoden verwandt, in wenigen Fällen analytische Methoden. Der Verlauf der spezifischen Wärme wird durch Berücksichtigung des gittertheoretischen Spektrums auch in seinen feineren Einzelheiten richtig dargestellt.

Zunächst werden wir das Prinzip der mathematischen Methode erläutern. Es folgt ein Abriß über den elastischen Anteil des Spektrums im Zusammenhang mit der DEBYEschen Theorie. Im Anschluß daran werden die grundlegenden Gleichungen der Gittertheorie und die Verfahren zur Bestimmung der Kopplungsparameter behandelt. Die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Spektrums werden besprochen. Schließlich werden die Ergebnisse mit dem Experiment an Hand des vorliegenden Materials über die spezifischen Wärmen verglichen.

Die hier durchgehend verwandte Beschreibung des Atomgitters durch das quadratische Glied in der Entwicklung des Potentials ist eigentlich nur für

nicht zu hohe Temperaturen zuständig. Sie ist eine brauchbare Näherung zur Erklärung der spezifischen Wärme, des optischen und elastischen Verhaltens sowie der elektrischen Leitfähigkeit fester Körper. Der Unterschied der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, thermische Ausdehnung, Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten, Abweichungen vom HOOKEschen Gesetz bei hohen Drucken und ähnliche Erscheinungen können erst durch die Berücksichtigung weiterer Entwicklungsglieder theoretisch gedeutet werden.

Die mathematische Methode

Wir gehen aus von einem festen Körper bestehend aus N Atomen, die der Einfachheit halber alle die gleiche Masse m haben sollen¹⁾. Die $3N$ Verschiebungen seien mit s_ν bezeichnet ($\nu = 1, \dots, 3N$). Dann sind die kinetische Energie E_{kin} , die potentielle Energie Φ in der quadratischen Näherung $E_{\text{pot}} \left(\Phi_{\nu\mu} = \Phi_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s_\nu \partial s_\mu} \right)_{\text{alle } s_a = 0}$ und die HAMILTON-Funktion $H(p_\nu \text{ der zu } s_\nu \text{ konjugierte Impuls})$

$$(1) \quad E_{\text{kin}} = \sum_\nu \frac{m}{2} \dot{s}_\nu^2, \quad E_{\text{pot}} = \sum_{\nu, \mu} \frac{1}{2} \Phi_{\nu\mu} s_\nu s_\mu, \quad H = \sum_\nu \frac{1}{2m} p_\nu^2 + \sum_{\nu, \mu} \frac{1}{2} \Phi_{\nu\mu} s_\nu s_\mu.$$

Die Bewegungsgleichung

$$2) \quad m \ddot{s}_\nu = - \sum_\mu \Phi_{\nu\mu} s_\mu$$

wird durch den Ansatz $s_\nu = A_\nu \cos \omega t$ gelöst, wenn das lineare Gleichungssystem

$$(3) \quad m \omega^2 A_\nu = \sum_\mu \Phi_{\nu\mu} A_\mu$$

eine Lösung hat. Die möglichen ω -Werte (Eigenfrequenzen) sind durch das Verschwinden der Determinante des Gleichungssystems (3) bestimmt. Die Säkulargleichung

$$(4) \quad \text{Det} |\Phi_{\nu\mu} - m \omega^2 \delta_{\nu\mu}| = 0.$$

hat die $3N$ Lösungen ω_α ($\alpha = 1 \dots 3N$). Aus (3) erhält man die zu ω_α gehörigen Amplituden A_ν^α (Eigenvektoren, wenn man A_ν als ν -Komponente eines Vektors im $3N$ -dimensionalen Raum auffaßt). Diese Größen lassen sich so normieren, daß

$$(5) \quad \sum_\nu A_\nu^\alpha A_\nu^\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad \sum_\alpha A_\nu^\alpha A_\mu^\alpha = \delta_{\nu\mu}$$

ist. Es ist²⁾

$$(6) \quad m \omega_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta} = \sum_{\nu, \mu} A_\nu^\alpha \Phi_{\nu\mu} A_\mu^\beta.$$

¹⁾ Bei verschiedenen Massen m_ν führt man $\sqrt{m_\nu} \cdot s_\nu$ als neue Variable ein, an den nachstehenden Betrachtungen ändert sich nichts, wenn man m fortläßt und $\Phi_{\nu\mu}$ durch $\Phi_{\nu\mu} / \sqrt{m_\nu m_\mu}$ ersetzt.

²⁾ Hauptachsentransformation von $\Phi_{\nu\mu}$.

Ferner gelten die später noch benötigten Relationen für Summen über die Frequenzquadrate usw.

$$(7) \quad \sum_a m \omega_a^2 = \sum_\nu \Phi_{\nu\nu}; \quad \sum_a (m \omega_a^2)^2 = \sum_{\nu, \mu} \Phi_{\nu\mu} \Phi_{\mu\nu},$$

die zeigen, wie man die benötigten Summen in einfacher Weise aus den Kopplungsparametern erhält. Einen beliebigen Zustand $s_\nu(t)$ kann man durch

$$(8) \quad s_\nu(t) = \sum_a a_a(t) A_\nu^a \quad \text{mit der Umkehrung} \quad a_a = \sum_\nu s_\nu A_\nu^a$$

darstellen. In den neuen Variablen a_a (Normalkoordinaten) wird unter Berücksichtigung von (5) und (6)

$$(1a) \quad E_{\text{kin}} = \sum_a \frac{m}{2} \dot{a}_a^2, \quad E_{\text{pot}} = \sum_a \frac{m}{2} \omega_a^2 a_a^2, \quad H = \sum_a \frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{m}{2} \omega_a^2 a_a^2$$

und die Bewegungsgleichung

$$(2a) \quad m \ddot{a}_a = -\omega_a^2 a_a.$$

An der Form der HAMILTON-Funktion erkennt man, daß man nunmehr ein System unabhängiger linearer Oszillatoren der Frequenzen ω_a vor sich hat.

Die thermische Verteilungsfunktion $W(a_a) da_a$, welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, die Amplituden a_a in einem Intervall $(a_a, a_a + da_a)$ usw. vorzufinden, ist durch einen Produktansatz

$$(9) \quad W(a_a) = \prod_a w(a_a)$$

gegeben, da die einzelnen Oszillatoren unabhängig sind. $w(a_a)$ ist die Verteilungsfunktion für eine einzelne Oszillatoramplitude. Die Verteilungsfunktion ist eine GAUSS-Verteilung

$$(10) \quad w(a_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{a_a^2}}} e^{-\frac{a_a^2}{2\overline{a_a^2}}},$$

wobei $\overline{a_a^2} = \frac{\varepsilon(\omega_a, T)}{m\omega_a^2}$ den quadratischen Mittelwert der Amplitude a_a über die thermische Verteilung sein soll. Eine von den a_a linear abhängige Größe ist dann ebenfalls GAUSSisch verteilt¹⁾,

¹⁾ Die Verteilungsfunktion für die Koordinaten selbst $W(\dots s_\nu \dots)$ ergibt sich einfach durch Einsetzen von (8) in (9), da die Funktionaldeterminante der Transformation 1 ist.

Die s_ν sind natürlich nicht unabhängig verteilt: $W \sim e^{-\sum_{\nu, \mu} s_\nu s_\mu \left\{ \sum_a \frac{A_\nu^a A_\mu^a}{2 a_a^2} \right\}}$. Für hohe Temperaturen geht sie in die aus der klassischen Statistik bekannte Verteilungs-

funktion $W \sim e^{-\frac{\frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \Phi_{\nu\mu} s_\nu s_\mu}{kT}}$ über. Diese Verteilung enthält im Prinzip die gesamten Korrelationen der Verschiebungen durch die thermisch angeregten Gitterschwingungen.

zum Beispiel

$$(11) \quad w(s_p) d s_p = \frac{1}{\sqrt{2 \pi \overline{s_p^2}}} e^{-\frac{s_p^2}{2 \overline{s_p^2}}} d s_p \quad \text{mit}$$

$$(11a) \quad \overline{s_p^2} = \sum_{\alpha, \beta} \overline{a_\alpha a_\beta} A_\nu^\alpha A_\nu^\beta = \sum_\alpha \overline{a_\alpha^2} (A_\nu^\alpha)^2.$$

Elastisches Spektrum und DEBYESche Theorie

Das elastische Verhalten bestimmt den Verlauf der spektralen Verteilung für kleine Frequenzen. Der Vektor $\vec{s}(\mathbf{r}, t)$ [$\vec{s} = (s_1, s_2, s_3) = (s_i)$] ist die elastische Verschiebung aus der unverspannten Gleichgewichtslage an der Stelle $\mathbf{r} = (x_i)$ zur Zeit t . Der vierstufige Tensor $C_{kl, mn}$ der elastischen Konstanten verknüpft die Verschiebungen mit den Komponenten des Spannungstensors

$$\sigma_{kl} = \sum_{m, n} C_{kl, mn} \frac{\partial s_m}{\partial x_n}.$$

Er

ist symmetrisch gegen Vertauschung der Indices kl und mn unter sich, sowie gegen eine Vertauschung von kl mit mn . Die einzelnen Komponenten des elastischen Tensors sind identisch mit den elastischen Konstanten $c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha}$ in der VOIGTschen Bezeichnung (Tabelle 1).

Die Bewegungsgleichungen

$$(12) \quad \varrho \ddot{s}_k = \sum_{l, m, n} C_{kl, mn} \frac{\partial^2 s_m}{\partial x_n \partial x_l} \quad (\varrho \text{ ist die Dichte})$$

werden durch den Ansatz einer ebenen Welle $\vec{s} = \mathbf{e} e^{i(\mathbf{r} - \omega t)}$ gelöst, falls das Gleichungssystem

$$(13) \quad \omega^2 e_k = \sum_l t_{kl} e_l \quad \text{mit} \quad t_{kl}(\mathbf{f}) = \frac{1}{\varrho} \sum_{m, n} C_{kl, mn} k_m k_n$$

eine Lösung hat, d. h. $\text{Det} |t_{kl} - \omega^2 \delta_{kl}| = 0$. Zu jedem Ausbreitungsvektor \mathbf{f} gibt es daher drei Eigenfrequenzen $\omega_{\mathbf{f}, s}$ und drei zugehörige Polarisationsvektoren $\mathbf{e}^{\mathbf{f}, s}$, die man so wählt, daß $(\mathbf{e}^{\mathbf{f}, s}, \mathbf{e}^{\mathbf{f}, s'}) = \delta_{ss'}$. Da die t_{ik} in \mathbf{f} quadratisch sind, so sind die Frequenzen proportional dem Betrage von \mathbf{f}

$$(14) \quad \omega_{\mathbf{f}, s} = c_s \left(\frac{|\mathbf{f}|}{|\mathbf{f}|} \right) |\mathbf{f}|.$$

$C_{kl, mn} \rightarrow$	11	22	33	23	13	12
\downarrow						
11	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}
22	c_{12}	c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}
33	c_{13}	c_{23}	c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}
23	c_{14}	c_{24}	c_{34}	c_{44}	c_{45}	c_{46}
13	c_{15}	c_{25}	c_{35}	c_{45}	c_{55}	c_{56}
12	c_{16}	c_{26}	c_{36}	c_{46}	c_{56}	c_{66}

Tabelle 1

Die Proportionalitätsfaktoren c_s sind die Schallgeschwindigkeiten, sie hängen nur von der Richtung des Ausbreitungsvektors ab. Im isotropen Material sind die c_s konstant, es gibt eine longitudinale Welle (c_l , $e \parallel \mathfrak{f}$) und zwei unabhängige transversale Wellen gleicher Geschwindigkeit (c_t , $e \perp \mathfrak{f}$). Führt man als Randbedingung die Forderung der Periodizität ein (Anm. 1, Seite 2) und wählt man als Periodizitätsvolumen ($V = L^3$) einen Kubus der Kantenlänge L , so sind mit dieser Forderung nur \mathfrak{f} -Vektoren verträglich, welche durch

$$(15) \quad \mathfrak{f} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}$$

(mit n_1, n_2, n_3 als ganzen Zahlen) dargestellt werden können. Die spektrale Verteilung für eine bestimmte Wellensorte $Z_s(\omega) d\omega$ ist die Zahl aller \mathbf{n} -Werte, welche der Bedingung $\omega < \omega_{\mathfrak{f}, s} < \omega + d\omega$ oder auch

$$\frac{L}{2\pi c_s} \omega < |\mathbf{n}| < \frac{L}{2\pi c_s} (\omega + d\omega)$$

genügen.

$$(16) \quad Z_s(\omega) d\omega = \sum_{\omega < \omega_{\mathfrak{f}, s} < \omega + d\omega}^{\mathbf{n}} \Rightarrow \iiint_{\omega < \omega_{\mathfrak{f}, s} < \omega + d\omega} d\mathbf{n} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \omega^2 d\omega \int \frac{1}{c_s^3} d\Omega$$

($d\Omega$ ist das differentielle Raumwinkelement). Die gesamte Verteilung ist die Summe der Verteilungen über die drei möglichen Wellensorten

$$(17) \quad Z(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \omega^2 d\omega \sum_s \int \frac{1}{c_s^3} d\Omega.$$

Im isotropen Material

$$(17a) \quad Z = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2.$$

Diese Verteilung beschreibt auf jeden Fall den Verlauf bei kleinen Frequenzen richtig. Extrapoliert man nun dieses Spektrum auf höhere Frequenzen und

bricht bei einer Frequenz ω_D ab, für die $\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N$ ist, so erhält man das DEBYESche Spektrum

$$(18) \quad Z(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}; \quad z(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \quad \text{mit} \quad \frac{9}{\omega_D^3} = \frac{L^3}{N} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \sum_s \int \frac{1}{c_s^3} d\Omega.$$

Es enthält genau so viel Frequenzen, wie aus dem atomistischen Aufbau des Gitters zu erwarten ist. Die Grenzfrequenz ω_D ist durch die elastischen Daten, die Dichte und das spezifische Volumen $\frac{L^3}{N}$ eines Atoms bestimmt¹⁾.

¹⁾ ω_D entspricht einer Schallwellenlänge der Größenordnung Gitterkonstante.

Definiert man noch eine charakteristische Temperatur durch $\hbar \omega_D = k \theta$, so ist die spezifische Wärme eine universelle Funktion¹⁾ der Variablen θ/T :

$$(19) \quad c = 3 N k D\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad \text{mit} \quad D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\eta^4 e^\eta}{(e^\eta - 1)^2} d\eta.$$

Für $T \gg \theta$ hat die spezifische Wärme den klassischen Wert, für $T \ll \theta$ fällt die spezifische Wärme proportional T^3 ab $\left(c = \frac{12 \pi^4}{5} N k \frac{T^3}{\theta^3}\right)$.

Das DEBYESche Verfahren enthält eine Inkonsequenz. Longitudinale und transversale Wellen werden bei der gleichen Grenzfrequenz abgeschnitten.

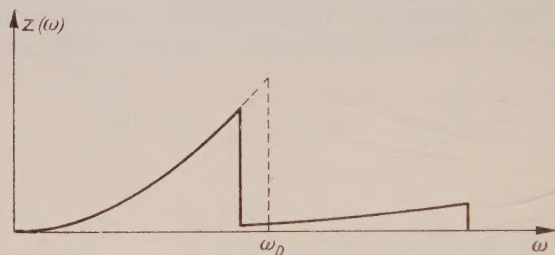


Abb. 1a. Spektrum des elastisch isotropen Kontinuums bei getrennter Behandlung der Longitudinal- und Transversalzweige im Vergleich zum DEBYESchen Spektrum.

Das Verhältnis der im DEBYESchen Spektrum erfaßten Longitudinalschwingungen zur Anzahl der Transversalschwingungen ist nach (17a) $\frac{c_l^3}{2 c_t^3}$. Bei den meisten Metallen ist $c_l \approx 2 c_t$, d. h. die Longitudinalkomponente wird fast vollständig unterdrückt. Es wäre konsequent, die Longitudinal- und

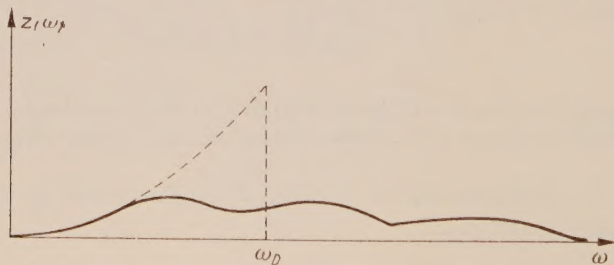


Abb. 1b. Spektrum eines stark anisotropen elastischen Kontinuums (Lithium).

Transversalwellen unabhängig voneinander zu behandeln und zwei Grenzfrequenzen zu definieren, so daß die Anzahl der Longitudinal- und Transversalschwingungen N bzw. $2N$ ist. In anisotropen Medien hängt der Polarisationscharakter und die Schallgeschwindigkeit von der Ausbreitungsrichtung der Schallwellen ab. Hier sollte man jedes Raumwinkelelement getrennt

¹⁾ Diese Funktion ist im LANDOLT-BÖRNSTEIN (1927, S. 702) tabelliert.

behandeln und auch für jedes Raumwinklelement verschiedene Abschneidefrequenzen definieren [FUCHS, 1936]. Das DEBYESche Spektrum wird durch dieses Verfahren weitgehend verändert (Abb. 1). Insbesondere bewirkt starke Anisotropie eine starke Verzerrung des Spektrums nach höheren Frequenzen.

Die aus dem DEBYESchen Spektrum ermittelte spezifische Wärme zeigt eine bei einfachen Stoffen erstaunliche Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Diese Übereinstimmung geht vollkommen verloren, wenn man das Spektrum in der oben angedeuteten Weise zu verfeinern versucht. Der Grund hierfür wird klar, wenn wir an dieser Stelle schon auf die Ergebnisse der Gittertheorie vorgreifen. Bei hohen Frequenzen, also bei Schallwellenlängen von der Größenordnung des Abstandes benachbarter Atome, spielt die Gitterstruktur eine ganz wesentliche Rolle. Sie bewirkt, daß die gittertheoretisch ermittelten (also richtigen) Frequenzen kleiner sind als die elastisch berech-

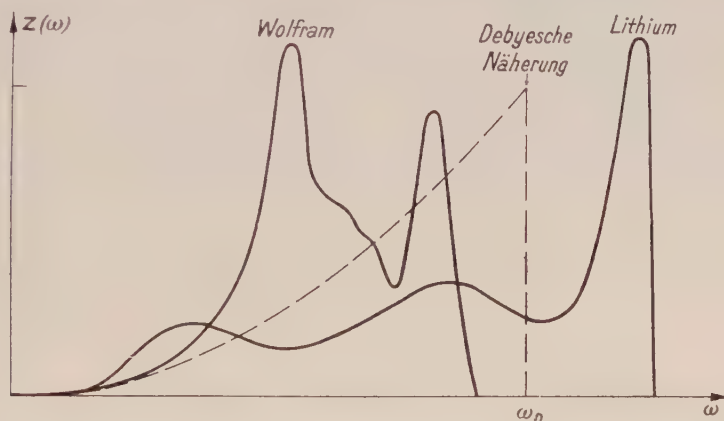


Abb. 2. DEBYESches und gittertheoretisches Spektrum für Wolfram und Lithium.

neten zum gleichen Ausbreitungsvektor. Der Einfluß der atomistischen Struktur bewirkt eine Verschiebung des elastischen Spektrums in Richtung kleiner Frequenzen. In Abb. 2 sind zum Vergleich DEBYESches Spektrum und gittertheoretisch ermittelte Spektren für eine isotrope Substanz (Wolfram) und für einen stark anisotropen Kristall (Lithium) aufgetragen. Qualitativ kann man sich das Spektrum von Wolfram so erklären, daß die hohen Frequenzen des elastischen Spektrums der Abb. 1 durch die Gitterstruktur zu kleineren Frequenzen verschoben werden. Das erste Maximum würde den transversalen, das zweite den longitudinalen Wellen entsprechen¹⁾. Diese Tendenz der atomistischen Struktur, die elastischen Frequenzen zu kleineren Werten zu verschieben, wird in der DEBYESchen Theorie dadurch berücksichtigt, daß die hohen longitudinalen Frequenzen unterdrückt werden. Dadurch wird ω_D ungefähr gleich der maximalen Frequenz des Gitters.

¹⁾ Allerdings gibt es, auch wenn ein Kristall elastisch isotrop ist, bei kleinen Wellenlängen nur in bestimmten Richtungen longitudinale und transversale Schwingungen, so daß sich auch hier die elastischen Verhältnisse nicht extrapolieren lassen.

Die starke Anisotropie des Lithium zeigt sich in der starken Bevorzugung höherer Frequenzen im Vergleich zum DEBYEschen Spektrum.

Die Unterschiede zwischen näherungsweise isotropen und stark anisotropen Materialien zeigen sich recht deutlich in dem Verlauf der spezifischen Wärme.

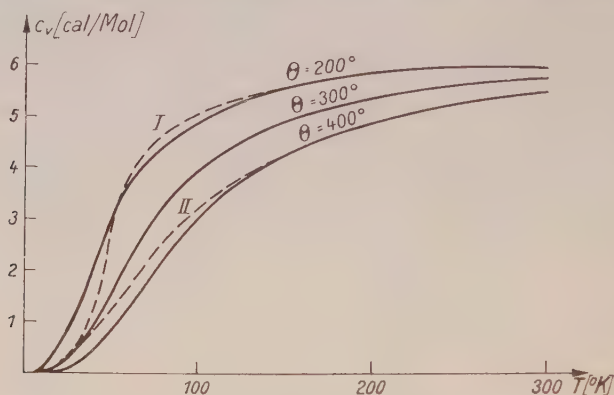


Abb. 3a. Spezifische Wärme nach DEBYE für charakteristische Temperaturen von 200°, 300° und 400° K. Tatsächlicher Verlauf der spezifischen Wärme für zwei charakteristische Fälle (I, II).

Die experimentellen c -Werte werden meist in der Form $\theta = \theta(T)$ dargestellt. Darunter ist folgendes zu verstehen: Man bestimmt zu jedem Meßwert

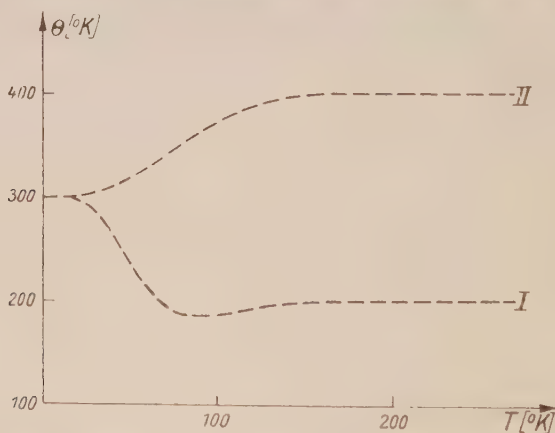


Abb. 3b. DEBYE-Temperatur θ als Funktion der Temperatur für die Fälle I und II.

$c_{\text{exp}}(T)$ diejenige Temperatur θ , welche nach (19) den gemessenen Wert ergibt

$$(20) \quad c_{\text{exp}}(T) = 3 N k D \left(\frac{\theta}{T} \right).$$

Wäre die DEBYEsche Theorie streng richtig, so müßte das so bestimmte θ temperaturunabhängig sein. Die experimentellen Ergebnisse bei Metallen

lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Bei der ersten Gruppe (I), der die meisten Metalle angehören, liegt θ für hohe Temperaturen unterhalb des Wertes $\theta_{(0)}$ für $T = 0$. Die zweite Gruppe (II) zeigt das entgegengesetzte Verhalten, zu ihr gehören die Alkalien (Li, Na, K).

In Abb. 3 sind für die beiden Gruppen die Verhältnisse schematisch gezeichnet. Qualitativ kann man sich diesen Verlauf der θ -Kurven sofort an den Spektren klarmachen. Für tiefe Temperaturen müssen die θ -Kurven in den Wert $\theta_{(0)}$ einmünden, der aus den elastischen Konstanten (für $T = 0$) ausgerechnet wird. Denn bei tiefen Temperaturen sind nur noch die kleinen Frequenzen angeregt, diese aber werden durch das DEBYESche Spektrum richtig dargestellt. Für hohe Temperaturen kann man den Ausdruck für die spezifische Wärme entwickeln [THIRING, 1913]:

$$(21) \quad c = 3Nk \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{k^2 T^2} + \frac{1}{240} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^4}{k^4 T^4} - \dots \right\}.$$

Dabei sind die Mittelwerte $\bar{\omega}^2$ durch $\bar{\omega}^2 = \int_0^\infty \omega^2 z(\omega) d\omega$ usw. gegeben. In der DEBYESchen Theorie ist $\bar{\omega}^{2D} = \frac{3}{5} \omega_D^2$ und daher

$$(21a) \quad c_{\text{Deb}} = 3Nk \left\{ 1 - \frac{1}{20} \frac{\theta^2}{T^2} + \dots \right\}.$$

Beschränkt man sich auf die ersten beiden Glieder, so wird durch Vergleich von (21) und (21a) für hohe Temperaturen

$$(22) \quad \theta^2 = \frac{5}{3} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{k^2} \quad \text{oder auch} \quad \theta^2 = \theta_{\text{Deb}}^2 \frac{\bar{\omega}^2}{\omega_D^{2D}}.$$

Betrachtet man die Spektren der Abb. 2, so ist es klar, daß der Mittelwert von ω^2 für Wolfram kleiner, für Lithium dagegen größer als der Wert der DEBYESchen Theorie ist. Bei Wolfram liegt daher der θ -Wert für hohe Temperaturen unter $\theta_{\text{Deb}} = \theta_{(0)}$, bei Lithium darüber. Starke Anisotropie, die das Spektrum nach höheren Frequenzen hin verzerrt, begünstigt dadurch mit T wachsende θ -Werte.

Aus den beiden hier besprochenen Beispielen kann man erkennen, daß starke Veränderungen des θ -Wertes mit der Temperatur vorkommen. Die Abweichungen von dem konstanten θ der DEBYESchen Theorie sind beträchtlich. Allerdings ist für nicht zu tiefe Temperaturen (bei Wolfram etwa ab 50°K) der θ -Wert wieder konstant, täuscht also ein DEBYESches Gesetz vor¹⁾. Das in diesem Bereich schon gültige T^3 -Gesetz der spezifischen Wärme kommt nicht durch den elastischen Anfangsteil des Spektrums zustande; das den elastischen Wellen entsprechende T^3 -Gesetz findet sich erst unterhalb weniger Grad absolut in einem Gebiet, wo sich die spezifische Wärme der Metall-elektronen bereits wesentlich bemerkbar macht.

¹⁾ Daher ist es auch verständlich, daß die bei Zimmertemperatur gemessenen elastischen Konstanten bessere θ -Werte ergeben als die auf $T = 0$ extrapolierten Konstanten. Denn sowohl die elastischen Konstanten als auch θ nehmen mit wachsendem T ab.

Gleichwohl wird die DEBYESche Theorie im allgemeinen qualitativ richtige Resultate liefern, ausgenommen Gitter mit Bausteinen wesentlich verschiedener Massen, ferner auch bei der Berechnung von Eigenschaften, bei denen longitudinale und transversale Wellen wesentlich verschieden eingehen. So wird man auch die thermische Verteilung der Verschiebungen oder Spannungen ohne großen Fehler aus der zu (8) äquivalenten Darstellung

$$(23) \quad \bar{s} = \sum_{s, \mathbf{f}} a_{\mathbf{f}, s} e^{i, s} \frac{V/2}{\sqrt{L^3}} \cos \mathbf{f} \mathbf{r} + b_{\mathbf{f}, s} e^{i, s} \frac{V/2}{\sqrt{L^3}} \sin \mathbf{f} \mathbf{r}$$

berechnen können. Zu summieren ist hier über alle \mathbf{f} -Werte ($\mathbf{f} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}$), die zum DEBYESchen Spektrum gehören ($\omega_{\mathbf{f}, s} \leq \omega_D$), in einem Halbraum (etwa $\mathbf{f}_1 \geq 0$, da sonst wegen $\cos(-\mathbf{f} \mathbf{r}) = \cos \mathbf{f} \mathbf{r}$ die Schwingungen doppelt erfaßt werden). Die Amplituden sind unabhängig GAUSSSisch verteilt, und ihre Mittelwerte sind durch

$$(24) \quad \varrho \omega_{\mathbf{f}, s}^2 \overline{a_{\mathbf{f}, s}^2} = \varrho \omega_{\mathbf{f}, s}^2 \overline{b_{\mathbf{f}, s}^2} = \varepsilon(\omega_{\mathbf{f}, s}, T)$$

gegeben [LEIBFRIED, 1950].

Wir geben noch für die beiden am häufigsten vorkommenden Symmetrietypen eine Methode zur Bestimmung von ω_D im anisotropen Fall an.

1. Kubische Symmetrie.

Die Säkulargleichung (13) lautet in diesem Fall

$$\begin{vmatrix} (c_{11} - c_{44}) u_1^2 + c_{44} - \varrho c^2 & (c_{12} + c_{44}) u_1 u_2 & (c_{12} + c_{44}) u_1 u_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0$$

mit $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3) = \frac{\mathbf{f}}{|\mathbf{f}|}$; $\omega = c |\mathbf{f}|$.

Sie geht durch Einführung von

$$D = \frac{c_{44}}{c_{11} - c_{44}}; \quad D^1 = \frac{c_{12} + c_{44}}{c_{11} - c_{44}}; \quad z = \frac{\varrho c^2}{c_{11} - c_{44}} - D$$

über in

$$(25) \quad \begin{vmatrix} u_1^2 - z & D^1 u_1 u_2 & D^1 u_1 u_3 \\ \vdots & u_2^2 - z & D^1 u_2 u_3 \\ \vdots & \vdots & u_3^2 - z \end{vmatrix} = 0.$$

HOPF und LECHNER (1914) haben ein Verfahren zur Auswertung des Integrals

$$(17) \quad \int \sum_{i=1}^3 \frac{d\Omega}{c_i^3} \left(\frac{\varrho}{c_{11} - c_{44}} \right)^{3/2} \int \sum_i \frac{d\Omega}{(z_i + D)^{3/2}};$$

(z_i die Lösungen von (25)) angegeben: Da die z_i bei den meisten Stoffen zwischen 0 und 1 liegen (bei isotropen Körpern ist z. B. $c_{\text{long}}^2 = \frac{c_{11}}{\rho}$; $c_{\text{trans}}^2 = \frac{c_{44}}{\rho}$, also $z_{\text{long}} = 1$; $z_{\text{trans}} = 0$), kann man $(z_i + D)^{-\frac{3}{2}}$ durch ein Polynom

$\sum_{v=0}^5 a_v z_i^v$ ersetzen. Dann stehen unter dem Integral (17) nur die Potenzsummen $\sum_v a_v \sum_i z_i^v$, welche sich rational durch die Elemente der Säkularmatrix ausdrücken lassen (Spurbildung). Das Integral läßt sich dann ausführen und liefert einen Ausdruck von der Form: $\sum a_v f_v(D^{\frac{1}{2}})$. Wenn also die a_v bekannt sind, ist damit ω_D bestimmt.

HOPF und LECHNER benutzten die LAGRANGESche Interpolationsformel, welche die sechs Koeffizienten a_v durch die Forderung festlegt, daß das

Näherungspolynom an sechs Stellen mit der Funktion $(z_i + D)^{-\frac{3}{2}}$ übereinstimmen soll. Diese Methode ist etwas mühsam, weil sie die a_v als Differenzen von großen Zahlen liefert, zu deren Berechnung die Genauigkeit des Rechenschiebers keineswegs ausreicht.

Man kann aber auch eine Potenzreihenentwicklung von $(z + D)^{-\frac{3}{2}}$ an der Stelle $z = 1$ machen (an der Stelle $z = 0$ ist die Entwicklung wegen der im allgemeinen ziemlich kleinen Werte von D nicht ratsam). Am besten geht man dabei nur bis zur vierten Potenz in $(z - 1)$ und bestimmt die fünfte

so, daß das Näherungspolynom bei $z = 0$ den Wert $D^{-\frac{3}{2}}$ annimmt. Dann bekommt man einen Ausdruck der Form:

$$\sum a'_v (1 - z)^v$$

mit lauter positiven Koeffizienten a'_v . Bei der Ordnung des Ausdruckes nach Potenzen von z treten dann nur Summen der a'_v als Koeffizienten auf. Die Genauigkeit des Rechenschiebers reicht dann zur Berechnung aus.

2. Hexagonale Symmetrie mit fünf elastischen Konstanten.

In diesem Fall ändert sich der Tensor $C_{kl, mn}$ der elastischen Konstanten nicht bei Drehungen des Kristalles um die hexagonale Achse. Daraus folgt, daß die Schallgeschwindigkeiten c_i nur von dem Winkel ϑ zwischen \mathbf{k} und der hexagonalen Achse abhängen.

Außerdem spaltet die elastische Säkulargleichung auf in eine quadratische und eine lineare Gleichung, die $c_i(\vartheta)$ können also als Funktionen von ϑ leicht in analytischer Form angegeben werden. Das Integral

$$\int \sum_i \frac{d\Omega}{c_i^3} = 2\pi \int \sum_i \frac{d \cos \vartheta}{c_i(\vartheta)^3}$$

kann dann mit Hilfe einer der bekannten Formeln zur numerischen Integration (z. B. SIMPSONsche Formel) ausgewertet werden.

Die Bornsche Gittertheorie

[BORN, 1923].

a) Allgemeine Gleichungen, Säkulargleichung

Zur Beschreibung der Atomlagen führen wir folgende Bezeichnungen ein: Die Lage der Zellenanfangspunkte des Gitters ist durch drei Basisvektoren $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und drei ganze Zahlen n_1, n_2, n_3 gegeben:

$$\mathbf{r}^n = \alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \alpha_3 n_3$$

in Koordinaten: $x_k^n = \sum_{i=1}^3 A_{ki} n_i$,

wofür man auch zur Abkürzung schreiben kann:

$$\mathbf{r}^n = A \mathbf{n}$$

$V_z = \text{Det } |A|$ ist das Volumen der Elementarzelle.

Bei primitiven Gittern geben die Zellenanfangspunkte die Gleichgewichtslagen der Atome an, im allgemeinen befinden sich jedoch mehrere Atome in einer Zelle, deren Gleichgewichtslagen durch die Vektoren $A \mathbf{n} + \mathbf{r}^v$ bezeichnet werden sollen ($v = 1, \dots, n$).

Ist δ_n^v die Verrückung des v -ten Atomes der n -ten Zelle aus seiner Gleichgewichtslage, so ist sein Ort durch den Vektor

$$\mathbf{r}_n^v = A \mathbf{n} + \mathbf{r}^v + \delta_n^v$$

gegeben, in Komponenten

$$x_k^n = (A \mathbf{n})_k + x_k^v + s_k^n.$$

Die potentielle Energie Φ des Gitters ist eine Funktion dieser x_k^n . Für kleine s_k^n kann man Φ nach den s_k^n entwickeln und nach den quadratischen Gliedern abbrechen:

$$(26) \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum \Phi_{mn}^{\mu v} s_m^{\mu} s_n^v$$

mit

$$(27) \quad \Phi_{mn}^{\mu v} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_m^{\mu} \partial x_n^v} \right] \text{ alle } s_{m'}^{\mu'} = 0.$$

Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$(28) \quad m^{\mu} s_{mn}^{\mu} + \sum_{vnl} \Phi_{mn}^{\mu v} s_n^v = 0,$$

wobei m^{μ} die Masse der Atome mit dem Index μ ist.

Die Kopplungskonstanten sind nicht unabhängig voneinander, sondern genügen gewissen Bedingungen, die wir kurz zusammenstellen:

1. Es folgt aus der Definitionsgleichung (27)

$$(29) \quad \Phi_{mn}^{\mu \nu} = \Phi_{nl}^{\nu \mu}.$$

2. Die Kopplungsparameter dürfen sich bei den Decktransformationen des Gitters nicht ändern. Aus der Invarianz bei Translationen um beliebige Gittervektoren $A n'$ folgt:

$$(30) \quad \Phi_{kl}^{\mu \nu} = \Phi_{m+n'+n'}^{\mu \nu} = \Phi_{m-n}^{\mu \nu}.$$

Außerdem gibt es noch Drehungen, Spiegelungen und Drehspiegelungen beschrieben durch Matrizen T_{kl} , welche jeden Gitterpunkt r_n^v in irgendeinen äquivalenten Punkt $r_{n'}^{v'}$ desselben Gitters überführen:

$$x_k^{v'} = \sum_l T_{kl} x_l^v$$

dann gilt:

$$(31) \quad \Phi_{m'n'}^{\mu \nu'} = \sum_{kl} T_{k'k} T_{l'l} \Phi_{mn}^{\mu \nu}.$$

3. Die Kräfte bei starren Verschiebungen und Rotationen des ganzen Gitters müssen verschwinden. Daraus ergibt sich durch einfache Rechnung nach Gl. (28):

$$(32) \quad \sum_{n \nu} \Phi_{mn}^{\mu \nu} = 0 \quad (\text{Verschiebung})$$

$$(33) \quad \sum_{n \nu} \Phi_{mn}^{\mu \nu} (A n + r^v)_m = \sum_{n \nu} \Phi_{mn}^{\mu \nu} (A n + r^v)_l \quad (\text{Rotation})$$

4. Das Gitter muß im Gleichgewicht spannungsfrei sein. Diese Bedingung ist beim endlichen Gitter identisch damit, daß die ersten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Verrückungen an der Gleichgewichtsstelle verschwinden müssen. Beim unendlichen Gitter jedoch, mit dem wir der einfacheren Randbedingungen halber rechnen werden, ergibt sich eine zusätzliche Bedingung [K. HUANG, 1950]: Der vierstufige Tensor

$$\tilde{T}_{kl, mn} = \sum_{n \mu \nu} \Phi_{nl}^{\mu \nu} (A n + r^\mu - r^v)_m (A n + r^\mu - r^v)_n$$

genügt der Symmetriebeziehung:

$$(34) \quad \tilde{T}_{kl, mn} = \tilde{T}_{mn, kl}$$

Von den Massen m^μ in der Bewegungsgleichung kann man sich durch Einführung der reduzierten Amplituden:

$$a_k^\mu = \sqrt{m^\mu} s_k^\mu$$

und der dynamischen Matrix

$$D_{kl}^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{m^\mu m^\nu}} \Phi_{kl}^{\mu\nu}$$

befreien. Die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$(35) \quad \ddot{a}_k^\mu + \sum_{\nu \neq \mu} D_{kl}^{\mu\nu} a_n^\nu = 0.$$

Als Eigenschwingungen dieses so definierten mechanischen Systems vermutet man wie im Fall der gewöhnlichen Elastizitätstheorie ebene Wellen und macht deshalb für die Amplituden den Ansatz:

$$(36) \quad a_l^\nu = a_l^\nu e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} n - \omega t)}$$

Dann kann man in (35) die Summation über n ausführen, und das ganze Problem reduziert sich auf die Lösung der $3n$ dimensionalen Säkulargleichung:

$$(37) \quad \sum_{\nu l} t_{kl}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) a_l^\nu = \omega^2 a_k^\mu \quad \text{bzw.} \quad \text{Det} |t_{kl}^{\mu\nu} - \omega^2 \delta_{kl} \delta_{\mu\nu}| = 0$$

mit

$$(38) \quad t_{kl}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_m D_{kl}^{\mu\nu} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} m}$$

Dadurch wird jedem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} der ebenen Wellen (36) ein Satz von $3 \cdot n$ Eigenfrequenzen $\omega_i(\mathbf{k})$ zugeordnet: die Gesamtheit der Eigenfrequenzen spaltet auf in $3 \cdot n$ Zweige. Von diesen Zweigen haben drei für $\mathbf{k} = 0$ verschwindende Eigenfrequenzen, nämlich gerade die, welche zu den drei linear unabhängigen Gittertranslationen gehören. Man sieht dies leicht, wenn man in (38) $\mathbf{k} = 0$ und in (37) für die a_l^ν irgendeine Translation $a_l^\nu = \sqrt{m^\nu} a_l$ einsetzt, mit Hilfe der Gleichung (32). Diese drei Zweige nennt man akustische, weil sie bei kleineren \mathbf{k} -Werten genau den aus der Elastizitätstheorie bekannten Schallwellen entsprechen. Wir werden uns davon in Abschnitt b) noch überzeugen. Die übrigen Zweige haben für $\mathbf{k} = 0$ nichtverschwindende Eigenfrequenzen. Sie heißen optische Zweige, weil sie in Ionengittern die Ultrarotfrequenzen liefern.

Die Aufteilung der Eigenfrequenzen in akustische und optische Zweige macht sich besonders stark bemerkbar, wenn das Gitter aus Partikeln sehr verschiedener Masse besteht. Die Frequenzen der optischen Zweige sind nämlich in diesem Falle alle näherungsweise gleich groß. Das Spektrum der optischen Zweige konzentriert sich auf einen sehr schmalen Bereich bei relativ hohen Frequenzen und wird daher zweckmäßig durch ein EINSTEINSCHES Spektrum beschrieben, während man den akustischen Anteil näherungsweise nach DEBYE behandeln kann.

Bei primitiven Gittern ist die Säkulargleichung vom dritten Grade, und es gibt daher nur akustische Zweige.

Man überzeugt sich leicht, daß die $\mu_{kl}^{\nu}(\mathbf{f})$ und damit auch Eigenfrequenzen und Eigenvektoren periodisch im reziproken Gitter sind, z. B.

$$\omega_i(\mathbf{f}) = \omega_i(\mathbf{f} + 2\pi B \mathbf{p})$$

wenn B die zu A' reziproke Matrix ist und \mathbf{p} irgendein Vektor mit ganzzahligen Komponenten. Man muß die \mathbf{f} -Werte auf die Elementarzelle des reziproken Gitters beschränken (oder etwa auch auf die aus der Theorie der Metallelektronen bekannte erste BRILLOUIN-Zone). Zum Zwecke der einfacheren Abzählung der Eigenfrequenzen führt man ein Periodizitätsvolumen ein, das von den Vektoren $n_0 \mathbf{a}_1$, $n_0 \mathbf{a}_2$, $n_0 \mathbf{a}_3$ aufgespannt wird. Bei hinreichend großem n_0 wird das Spektrum der Eigenfrequenzen praktisch eine kontinuierliche Funktion und identisch mit dem Spektrum eines beliebigen makroskopischen Körpers mit $n_0^3 = N \cdot n$ Atomen. Durch die Periodizitätsbedingung

$$\tilde{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}}^{\nu} = \tilde{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}}^{\nu} \cdot n_0 \mathbf{p}$$

werden die zulässigen \mathbf{f} -Werte auf die Punkte

$$\mathbf{f} = \frac{2\pi}{n_0} B \mathbf{p}$$

im reziproken Gitter eingeschränkt.

Die Anzahl der Eigenfrequenzen im Frequenzintervall $(\omega, \omega + d\omega)$ ergibt sich dann zu:

$$(39) \quad 3 N \cdot n z(\omega) d\omega = \sum_{i=1}^{3n} \sum_{\omega \leq \omega_i(\mathbf{f}) \leq \omega + d\omega} \mathbf{p}$$

wobei die Summation sich über alle die zur ersten BRILLOUIN-Zone gehörigen \mathbf{f} -Werte erstreckt. Bei großem n_0 kann man die Summe näherungsweise durch ein Integral ersetzen:

$$\sum_{i=1}^{3n} \sum_{\omega \leq \omega_i \leq \omega + d\omega} \mathbf{p} = \sum_i \iiint d\mathbf{p} = \frac{N V_z}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{3n} \iiint d\mathbf{f} \quad \omega \leq \omega_i \leq \omega + d\omega$$

Führt man im \mathbf{f} -Raum Polarkoordinaten k , ϑ , φ ein, und ist längs einer Geraden $\vartheta = \text{const}$, $\varphi = \text{const}$ k eine eindeutige Funktion von ω_i , so kann man $\omega_i = \omega_i(k, \vartheta, \varphi)$ nach k auflösen:

$$k = k^i(\omega, \vartheta, \varphi)$$

und schreiben:

$$(40) \quad z(\omega) = \frac{3n}{3n} \frac{V_z}{(2\pi)^3} \int \sum_{i=1}^{3n} k^i \frac{\partial k^i}{\partial \omega} d\Omega \quad (d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi).$$

b) Bestimmung der Kopplungsparameter

Zur quantitativen Bestimmung des Spektrums benötigt man die atomistischen Kopplungskonstanten, für die noch keine direkten Berechnungen existieren. Man weiß nur, daß abgesehen von elektrostatischen Bindungen in Ionen-

gittern, die Kräfte eine sehr kurze Reichweite haben. Man kann sich daher in erster Näherung auf die Kopplung zwischen den nächsten und übernächsten Nachbarn im Gitter beschränken. Durch Ausnutzung der zu Anfang angegebenen Beziehungen (29, . . . , 34) zwischen den Kopplungskonstanten kann man die Anzahl der unabhängigen Parameter dann unter Umständen so reduzieren, daß sie aus makroskopischen Daten, z. B. den elastischen Konstanten, Gitterkonstanten, Ultrarot- und RAMANfrequenzen bestimmt werden können. Im allgemeinen ist jedoch die Zahl der atomistischen Parameter immer noch größer als die der makroskopisch gemessenen Konstanten (z. B.: Kubisch raumz. Gitter bei Berücksichtigung der nächsten und übernächsten Nachbarn: 4 atomistische Parameter, kubisch flächenzentr. mit nächsten Nachbarn: 3, Diamantgitter mit nächsten und übernächsten Nachbarn: 5, hexagonal dichteste Packung mit nächsten Nachbarn: 7).

Man muß also weitere vereinfachende Annahmen einführen. Ein sehr einfaches, aber in vielen Fällen schon ausreichendes Modell besteht in der Annahme von Federbindungen zwischen den nächsten und übernächsten Nachbarn. Dieses Modell enthält bei primitiven Gittern nur zwei atomistische Parameter: Die Direktionskräfte f und f' der beiden Federn, es kann also auch nur zwei unabhängige elastische Konstanten besitzen. Bei kubischen Gittern mit im allgemeinen drei elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} , c_{44} besteht unter der Annahme von Federbindungen zwischen den letzten beiden die sogenannte CAUCHYSche Relation: $c_{12} = c_{44}$. Man kann also mit diesem Modell auch nur solche Fälle darstellen, in denen die CAUCHYSchen Relationen angenähert erfüllt sind, andernfalls lassen sich die Federkonstanten nicht widerspruchsfrei aus den elastischen Konstanten bestimmen. Eine Vervollständigung des Modells ist nicht dadurch zu erreichen, daß man weitere Federbindungen einführt, denn die CAUCHYSchen Relationen gelten für alle primitiven Gitter mit reinen Zentralkräften zwischen den Atomen. Dazu muß man eine Mehrkörperkraft einführen.

Es gibt nur wenige quantitative Untersuchungen dieser Mehrkörperkräfte im festen Körper [WIGNER u. SEITZ 1933, 1935, FUCHS 1936, LÖWDIN 1950]. Deshalb sind viele Fälle nur mit reinen Zentralkräften behandelt worden (FINE, kubisch raumz.; LEIGHTON, kubisch flächenz.; BLACKMANN, HOUSTON, kubisch primitiv; KELLERMANN, NaCl, JONA, KCl). Nach den Arbeiten von WIGNER u. SEITZ und FUCHS kann man jedoch erwarten, daß bei einwertigen Metallen ein großer Anteil der Mehrkörperkräfte dadurch zustande kommt, daß die Energie der Valenzelektronen von dem ihnen zur Verfügung stehenden Volumen abhängt. Erweitert man also das Federbindungsmodell durch Hinzunahme der von den Metallelektronen herrührenden Volumenkkräfte, so erhält man ein Modell mit genau drei unabhängigen Konstanten f , f' und einer weiteren α , welche ein Maß für die Kompressibilität des Elektronengases darstellt. Diese Konstanten lassen sich eindeutig und widerspruchsfrei aus den elastischen Konstanten bestimmen [LEIBFRIED u. BRENIG 1953].

Die Grenzfrequenzen ω_i ($\xi = 0$) der optischen Zweige treten als Ultrarot und RAMANfrequenzen auf und können ebenfalls zur Bestimmung der Koppelparameter verwandt werden.

Das ist zum Beispiel in den Arbeiten von H. SMITH (1948) und M. JONA (1941) geschehen.

Neuerdings sind auch Versuche unternommen [CURIEN (1952)], die Koppelungsparameter aus Intensitätsmessungen des thermisch gestreuten RÖNTGENlichtes zu ermitteln. Wir werden diese Untersuchungen im letzten Abschnitt dieses Artikels kurz besprechen.

Als nächstes haben wir uns davon zu überzeugen, daß die Säkulargleichung (37) im Grenzfall langer Wellen in die Gleichung der elastischen Wellen (13) übergeht. Damit bekommt man gleichzeitig die Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten und den atomistischen Parametern. Wir beschränken uns der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber auf primitive Gitter und verweisen wegen der etwas längeren Rechnung für den allgemeinen Fall auf die Arbeit von BEGBIE und BORN (1947) und eine Berichtigung derselben von K. HUANG (1950).

Für lange Wellen ($fAm \ll 1$) kann man in (38) die Exponentialfunktion entwickeln:

$$\begin{aligned} t_{kl}^{(f)} &= \frac{1}{m} \sum_m \Phi_{kl}^{mo} e^{-ifAm} = \\ &= \frac{1}{m} \sum_m \left\{ \Phi_{kl}^{mo} - i \Phi_{kl}^{mo}(Am, f) - \frac{1}{2} \Phi_{kl}^{mo}(Am, f)^2 \right\}. \end{aligned}$$

Nun verschwindet wegen (32) das erste, wegen (29 u. 33) das zweite Glied der Entwicklung. Führt man noch die Dichte $\varrho = \frac{m}{V_z}$ ein, so wird aus der Säkulargleichung (37):

$$(41) \quad \sum_{lmn} T_{kl, mn} k_m k_n a_l = \varrho \omega^2 a_k$$

mit

$$(42) \quad T_{kl, mn} = -\frac{1}{2V_z} \sum \Phi_{kl}^{mo}(Am)_m (Am)_n.$$

Diese Gleichungen haben genau die Form der elastischen Säkulargleichungen (13). Sollen die Eigenfrequenzen numerisch übereinstimmen, dann gilt:

$$(43) \quad C_{km, ln} + C_{kn, lm} = 2 T_{kl, mn},$$

denn die Gleichungen (13, 41) gelten für beliebige k_m und a_l . Wegen der Symmetrie des Produktes $k_m \cdot k_n$ in m und n müssen aber nur die in m und n symmetrischen Anteile der Koeffizienten in (13) und (41) übereinstimmen.

Die Gleichungen (43) haben die eindeutige Auflösung [HUANG (1950)]:

$$C_{kl, mn} = T_{km, ln} + T_{lm, kn} - T_{kl, mn}.$$

Das ist der Zusammenhang zwischen den elastischen und atomistischen Konstanten.

Besonders einfach ist der Fall der Federbindungen. Bei Zentralkräften hat nämlich die potentielle Energie die Gestalt:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{mn} \varphi(|\mathbf{r}^m - \mathbf{r}^n|),$$

wobei $\varphi(r)$ die potentielle Energie zweier Teilchen im Abstand r ist. Dann bekommt man für die Kopplungskonstanten

$$(45) \quad \Phi_{kl}^{mo} = -\varphi_{kl}^{mo} + \delta_{mo} \sum_n \varphi_{kl}^{no}$$

mit

$$\varphi_{kl}^{mo} = \left[\frac{\partial^2 \varphi(r)}{\partial x_k \partial x_l} \right]_{r=|A\mathbf{n}|} \quad \text{für } m \neq 0; \quad \varphi_{kl}^{oo} = 0$$

und bei Federbindungen speziell:

$$(46) \quad \varphi_{kl}^{mo} = f^m \frac{(A\mathbf{m})_k (A\mathbf{m})_l}{|A\mathbf{m}|^2}$$

f^m ist die Federkonstante (Direktionskraft) der Feder zwischen \mathbf{r}^m und \mathbf{r}^o . Der Tensor $T_{kl, mn}$ bekommt dann die totalsymmetrische Form:

$$(47) \quad T_{klmn} = -\frac{1}{2V_z} \sum f^m \frac{(A\mathbf{m})_k (A\mathbf{m})_l (A\mathbf{m})_m (A\mathbf{m})_n}{|A\mathbf{m}|^2}.$$

In diesem Falle stimmen also nach (44) die Größen $C_{kl, mn}$ und $T_{kl, mn}$ überein. Aus der totalen Symmetrie von $T_{kl, mn}$ fließen dann die CAUCHYSchen Relationen der VOIGTSchen Parameter C_{ik} . In dem später behandelten Beispiel des kubisch flächenzentrierten Gitters mit Federbindungen f zwischen den nächsten und f' zwischen den übernächsten Nachbarn, erhält man durch Ausführung der Summen (47):

$$(48) \quad \begin{aligned} T_{11, 11} &= T_{22, 22} = T_{33, 33} = c_{11} = \frac{2}{l} (f + 2f') \\ T_{11, 22} &= T_{22, 33} = T_{33, 11} = c_{12} = \frac{f}{l} \\ T_{12, 12} &= T_{23, 23} = T_{31, 31} = c_{44} = c_{12} \end{aligned}$$

wobei l der Abstand der übernächsten Nachbarn ist. Alle übrigen Konstanten verschwinden. Die einzige CAUCHY-Relation ist $c_{12} = c_{44}$.

Bestimmung des Spektrums

Um die Lösungsmethoden an Hand eines Beispiels erläutern zu können, stellen wir die Säkulargleichungen eines flächenzentrierten Gitters mit Federbindungen zwischen den nächsten und übernächsten Nachbarn auf. Dazu haben wir die Ausdrücke (46) in die Säkulargleichung (37) einzusetzen. Dann erhält man:

$$(49) \quad \text{Det} |t_{kl} - \omega^2 \delta_{kl}| = 0 \quad \text{mit} \quad t_{kl} = \frac{1}{m} \sum_n f^n \frac{(A\mathbf{n})_k (A\mathbf{n})_l}{|A\mathbf{n}|^2} (1 - e^{i\mathbf{l} \cdot A\mathbf{n}}),$$

wobei $f^n = f$ für die nächsten Nachbarn von \mathbf{r}^o , $f^n = f'$ für die übernächsten Nachbarn ist. Setzt man den Abstand der übernächsten Nachbarn gleich l , so liefert die Summe in (49):

$$m t_{11} = 2f \left(2 - \cos \frac{k_1 l}{2} \left(\cos \frac{k_2 l}{2} + \cos \frac{k_3 l}{2} \right) \right) + \frac{4f'}{m} \sin^2 \frac{k_1 l}{2} \quad (\text{und zykl. Vert.})$$

$$(50) \quad m t_{12} = 2f \sin \frac{k_1 l}{2} \sin \frac{k_2 l}{2} \quad (\text{und zykl. Vert.})$$

a) Direkte Bestimmung

Der direkte Weg zur Bestimmung des Spektrums besteht darin, daß man hinreichend viele Eigenfrequenzen berechnet und abzählt. Man wählt dazu das Periodizitätsvolumen so klein, daß die Zahl der zu lösenden kubischen Gleichungen nicht zu groß wird, andererseits aber auch so groß, daß das so gewonnene Spektrum schon eine gute Näherung für makroskopische Körper darstellt.

b) Interpolation zwischen leicht bestimmbaren Lösungen

Längs der Symmetrieebenen eines Kristalles zerfällt die Säkulargleichung im allgemeinen in mehrere leicht lösbare Gleichungen. Man kann versuchen, die Gesamtheit der Lösungen näherungsweise durch Interpolation zwischen

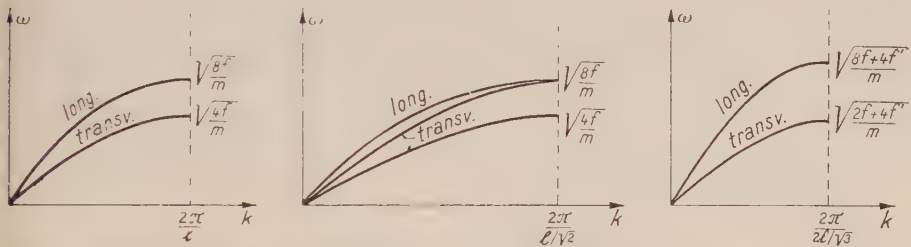


Abb. 4. Dispersionskurven für Ausbreitungsvektoren parallel zur Würfelkante, Flächen- und Raumdiagonale im kubisch flächenzentrierten Gitter.

diesen speziellen Lösungen zu bestimmen. Dadurch bekommt man in vielen Fällen schon einen guten Überblick über das Spektrum. Betrachten wir in unserem Beispiel die Geraden:

1. $k_2 = k_3 = 0$ im \mathfrak{k} -Raum, dann wird aus (50):

$$t_{11} = \frac{4f}{m} \left(1 - \cos \frac{k_1 l}{2} \right) + \frac{4f'}{m} \sin^2 \frac{k_1 l}{2}$$

$$t_{22} = t_{33} = \frac{2f}{m} \left(1 - \cos \frac{k_1 l}{2} \right); \quad t_{12} = t_{23} = t_{31} = 0.$$

Die Matrix t_{kl} ist also schon auf Hauptachsen. Die Eigenwerte sind:

$$\omega_{\text{long.}}^2 = t_{11} \quad \text{mit den Polarisations-} \quad e_1 \parallel \mathfrak{k}$$

$$\omega_{\text{transv.}}^2 = t_{22} \quad \text{vektoren:} \quad e_2, e_3 \perp \mathfrak{k}.$$

Sie entsprechen einer longitudinalen und zwei unabhängigen transversalen Schwingungen zu jeder Wellenzahl $k = k_1$. Abb. 4 zeigt die zugehörigen Dispersionskurven. Sie zeigen bei großen Wellenlängen den aus der elastischen Theorie bekannten linearen Anstieg mit k , liegen jedoch im übrigen immer unterhalb der Geraden $\omega = c_{\text{elastisch}} \cdot k$. Die Gruppengeschwindigkeit $v = \frac{d\omega}{dk}$ wird

mit wachsendem k immer kleiner und verschwindet bei $k_g = \frac{2\pi}{\lambda_g} = \frac{2\pi}{l}$. Der

Schwingungszustand an dieser Stelle ist eine stehende Welle, bei der die Netzebenen senkrecht zur x -Achse welche den Abstand $l/2$ haben, gerade gegeneinander schwingen. Sehr ähnlich lassen sich die Fälle 2. $k_1 = k_2, k_3 = 0$ und 3. $k_1 = k_2 = k_3$ behandeln. Es gibt auch hier noch streng transversale und longitudinale Wellen als Lösungen. Im Falle 2. ist jedoch die Entartung der beiden transversalen Wellen aufgehoben, man hat zwei transversale Wellen mit verschiedenen Frequenzen und fest vorgegebener Polarisation.

Man kann versuchen, aus diesen drei Dispersionskurven das gesamte Spektrum durch Interpolation zu bestimmen [HOUSTON (1948); CURIEN (1952)]. Wir benutzen dazu die Darstellung (40) und setzen darin näherungsweise:

$$k^{i2} \frac{\partial k^i}{\partial \omega} = \sum_{\nu=1}^3 (k^{i\nu})^2 \frac{dk^{i\nu}}{d\omega} f_{\nu}(\vartheta, \varphi),$$

wobei $k^{i\nu}(\omega)$ eines der in den obigen Figuren angegebenen Dispersionsgesetze für die Richtungen $\vartheta = \vartheta_{\nu}$; $\varphi = \varphi_{\nu}$ von \mathbf{k} ist, ($\nu = 1, 2, 3$). $f_{\nu}(\vartheta, \varphi)$ sind Funktionen, welche sich bei den Decktransformationen des Gitters nicht ändern, und für die $f_{\nu}(\vartheta_{\mu}, \varphi_{\mu}) = \delta_{\nu\mu}$ ist. Dann bekommt man nach Ausführung der Integration (40):

$$(51) \quad z(\omega) = \frac{V_z}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} a_{\nu} \sum_i (k^{i\nu})^2 \frac{dk^{i\nu}}{d\omega}$$

mit

$$a_{\nu} = \int f_{\nu}(\vartheta, \varphi) d\Omega.$$

HOUSTON benutzt zur Interpolation Linearkombinationen von Kugelfunktionen, welche der kubischen Symmetrie angepaßt sind, und erhält:

$$a_1 = 0,345 \quad a_2 = 0,444 \quad a_3 = 0,211.$$

Für eine rohe Schätzung würde man einfach

$$a_1 = \frac{6}{26} = 0,23 \quad a_2 = \frac{12}{26} = 0,46 \quad a_3 = \frac{8}{26} = 0,31$$

setzen, denn wegen der Symmetrie des Gitters wiederholt sich der Fall 1) sechsmal, 2) zwölfmal, 3) achtmal. Das so gewonnene Spektrum hat bei den Grenzfrequenzen steile Spitzen, denn dort wird $\frac{dk}{d\omega}$ unendlich groß. Es stellt eine ziemlich grobe Näherung des tatsächlichen Spektrums dar. Schon der Anfang des Spektrums bei kleinen Frequenzen und damit der Wert von

ω_D wird mit einem relativ großen Fehler (etwa 10%) wiedergegeben. Außerdem ist das Spektrum nicht genau auf 1 normiert. Dafür hat man jedoch einen übersichtlichen Ausdruck für das Spektrum gewonnen. In dem von HOUSTON behandelten Fall des kubisch primitiven Gitters läßt sich sogar die Umkehrung $k^{iv}(\omega)$ von $\omega_i(k, \vartheta, \varphi)$ in analytischer Form angeben, so daß man in (51) einen analytischen Ausdruck für das Spektrum gewonnen hat.

Will man die Genauigkeit vergrößern, so muß man mehrere Lösungen der Säkulargleichungen heranziehen. Das ist für das flächenzentrierte Ag-Gitter gemacht worden [LEIGHTON (1948)]. Man bestimmt die Lösungen auf den ganzen Ebenen $k_1 = 0$ und $k_1 = k_2$. Die Rechnungen sind auch dann noch sehr einfach. Die kubische Säkulargleichung spaltet in diesen Fällen in eine quadratische und eine lineare Gleichung auf.

Zwischen diesen Lösungen interpoliert LEIGHTON mit Hilfe von Gipsmodellen.

Er bestimmt dazu auf den genannten Ebenen $\left(\varphi_0 = 0; \varphi_1 = \frac{\pi}{4}\right)$ für mehrere Frequenzen $\omega^{(0)}$ die Kurven $\omega_i(k, \vartheta, \varphi_l) = \omega^{(l)} = \text{const.}$ ($l = 0, 1$), und interpoliert zwischen diesen Kurven die Flächen $\omega_i(\mathbf{k}) = \omega^{(0)}$ durch Ausfüllen des entsprechenden Zwischenraumes zwischen den beiden Ebenen mit Gips. Da man sich wegen der Gittersymmetrie auf einen relativ kleinen Bereich im \mathbf{k} -Raum beschränken kann (im kubischen Fall genügt es z. B. die Lösungen in $\frac{1}{48}$ der BRILLOUIN-Zone zu kennen), und man außerdem weiß, daß die Flächen $\omega_i(\mathbf{k}) = \omega^{(0)}$ wegen der Spiegelsymmetrie des Gitters auf den Ebenen $\varphi_0 = 0$ und $\varphi_1 = \frac{\pi}{4}$ senkrecht stehen müssen, läßt sich diese Interpolation ziemlich einfach ausführen. Man mißt dann das Volumen der so entstandenen Gipsfiguren, welches direkt proportional der Zahl $N(\omega^{(0)}) = \frac{\omega^{(0)}}{2\pi} \int_0^{2\pi} z(\omega) d\omega$ der Eigenfrequenzen unterhalb $\omega^{(0)}$ ist. Auf diese Weise hat LEIGHTON das Spektrum von Silber bestimmt und ist zu guter Übereinstimmung mit den Messungen über die spezifische Wärme gekommen.

c) Bestimmung des Spektrums aus den Momenten

Die in der Entwicklung (21) vorkommenden Mittelwerte (Momente)

$$\overline{\omega^2} = \int_0^{\tilde{\omega}} \omega^2 z(\omega) d\omega; \quad \overline{\omega^4} = \int_0^{\tilde{\omega}} \omega^4 z(\omega) d\omega; \quad \dots$$

können nach (7) direkt durch Spurbildung aus der Säkularmatrix gewonnen werden. Man kann also den Verlauf der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen ohne Berechnung des Spektrums voraussagen.

Man kann sogar versuchen [MONTROLL (1943, 1944)], das Spektrum nur aus diesen Momenten zu bestimmen. Man setzt dazu als n -te Näherung eine geeignete Funktion mit $n+1$ -freien Parametern an, welche man dadurch festlegt, daß die Näherung in den Größen $\omega^0, \omega^2, \omega^4, \dots, \omega^{2n}$ mit dem exakten Spektrum übereinstimmt. Dieses Verfahren konvergiert naturgemäß schlecht

in der Umgebung von $\omega = 0$, denn eine Änderung des Spektrums bei kleinen Frequenzen ändert nur wenig an den Größen $\overline{\omega^2}^n$. Da aber die Bestimmung von $\overline{\omega^6}$ und damit der dritten Näherung schon ziemlich umständlich ist, kann man mit dieser Methode nur zu einer guten Darstellung des Spektrums bei hohen Frequenzen kommen, und deshalb auch nur Aussagen über die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen gewinnen.

Man verfährt deshalb besser so, daß man bei kleinen Frequenzen, und damit in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen die DEBYESche Näherung beibehält, und die Mittelwerte $\overline{\omega^2}$, $\overline{\omega^4}$ zur Korrektur des DEBYESchen Spektrums bei höheren Frequenzen benutzt. Die einfachste derartige Korrektur besteht darin, daß man zu dem DEBYESpektrum noch einen EINSTEINterm hinzufügt [BREINIG u. SCHRÖDER 1952] durch den Ansatz:

$$(52) \quad z(\omega) = z_D(\omega) + \frac{N_E}{N} \delta(\omega - \omega_E)$$

$z_D(\omega) = \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2$ ist der DEBYESche Anteil, der jetzt aber nicht bei ω_D , sondern bei einer kleineren Frequenz ω_G abgeschnitten wird, damit die Gesamtzahl der Frequenzen $3N$ bleibt. $\delta(\omega - \omega_E)$ ist die DIRACsche δ -Funktion, $3N_E$ die Zahl der Eigenfrequenzen mit der Frequenz ω_E , welche in dem monochromatischen EINSTEINterm zusammengefaßt werden¹⁾.

Die spezifische Wärme ist dann allgemein

$$c = 3(N - N_E) k D\left(\frac{\Theta_G}{T}\right) + 3N_E k P\left(\frac{\Theta_E}{T}\right); \left(\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k}; P(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}\right).$$

Bei der Näherung (52) ist also keine numerische Berechnung des Integrals $E = 3N \int \varepsilon(\omega, T) z(\omega) d\omega$ nötig.

Die drei Unbekannten ω_G , ω_E , N_E des Ansatzes (52) werden aus ω_D , $\overline{\omega^2}$, $\overline{\omega^4}$ bestimmt durch die drei Gleichungen:

$$(53) \quad \begin{aligned} \int_0^\infty z(\omega) d\omega &= \frac{\omega_G^3}{\omega_D^3} + \frac{N_E}{N} = 1 \\ \int_0^\infty \omega^2 z(\omega) d\omega &= \frac{3}{5} \frac{\omega_G^5}{\omega_D^5} + \frac{N_E}{N} \omega_E^2 = \overline{\omega^2} \\ \int_0^\infty \omega^4 z(\omega) d\omega &= \frac{3}{7} \frac{\omega_G^7}{\omega_D^7} + \frac{N_E}{N} \omega_E^4 = \overline{\omega^4}. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen haben nur eine physikalisch brauchbare Lösung, welche numerisch oder nomographisch ermittelt werden kann [LEIBFRIED u. BREINIG (1953)].

¹⁾ Rein empirisch hat man schon früher festgestellt, daß der Verlauf der spezifischen Wärme durch eine solche Kombination wesentlich besser dargestellt wird als durch die DEBYESche Näherung allein [Handb. Exp. Phys. VIII, 1, 253ff.].

Wir wollen an unserm Beispiel noch die Bestimmung der Mittelwerte vorführen. Zunächst ist:

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{3N} \cdot \sum_{i, \mathfrak{k}} \omega_i^2(\mathfrak{k}).$$

Die Summe über \mathfrak{k} erstreckt sich auf die erste BRILLOUINzone B . Die Summation über i läßt durch die Spur der Säkularmatrix ausdrücken:

$$\sum_{i=1}^3 \omega_i^2(\mathfrak{k}) = \sum_{i=1}^3 t_{ii}(\mathfrak{k}).$$

Ersetzt man die Summation über \mathfrak{k} durch eine Integration

$$\left(\sum_{\mathfrak{k}} \rightarrow \int \int \int_B \frac{N V_z}{(2\pi)^3} d\mathfrak{k} \right),$$

so wählt man zweckmäßig als Integrationsbereich einen parallel zu den Koordinatenachsen orientierten Kubus K der Kantenlänge $\frac{4\pi}{l}$. Dieser Kubus enthält zwei Elementarzellen des reziproken Gitters

$$\left(\sum_{\mathfrak{k}} \Rightarrow \frac{1}{2} \int \int \int_K \frac{N V_z}{(2\pi)^3} d\mathfrak{k} \right).$$

Dann erhält man mit den Ausdrücken (50):

$$\begin{aligned} \overline{\omega^2} &= \frac{V_z}{(2\pi)^3} \frac{1}{3m} \int \int \int_K \left\{ 2 + \left(2 - \cos \frac{k_1 l}{2} \left(\cos \frac{k_2 l}{2} + \cos \frac{k_3 l}{2} \right) \right) + \right. \\ &\quad \left. + 4 f' \sin^2 \frac{k_1 l}{2} + z y k l, \dots \right\} \frac{d\mathfrak{k}}{2} = \\ &= \frac{V_z}{(2\pi)^3} \frac{1}{3m} \left\{ 3 \cdot 4 f + 3 \cdot 4 f' \sin^2 \frac{k_1 l}{2} \right\} \int \int \int_K \frac{d\mathfrak{k}}{2} \end{aligned}$$

$$(54) \quad \omega^2 = \frac{1}{m} (4f + 2f').$$

Entsprechend ist

$$\overline{\omega^4} = \frac{V_z}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{3} \int \int \int_K \sum_{i, \mathfrak{k}} (t_{i, \mathfrak{k}}(\mathfrak{k}))^2 \frac{d\mathfrak{k}}{2},$$

wofür man nach Ausführung der Summation und Integration erhält:

$$(55) \quad \overline{\omega^4} = \frac{1}{m^2} (20 f^2 + 6 f'^2 + 16 f f').$$

Diese hier speziell vorgeführte Integration kann ganz allgemein an den Ausdrücken (38) für die Säkularmatrix durchgeführt werden [LEIBFRIED u. BREINIG (1953)]. Wir notieren hier der Vollständigkeit halber das Ergebnis:

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{3n} \sum_{\nu l} \frac{\Phi_{ol}^{\nu\nu}}{m^\nu}$$

$$\overline{\omega^4} = \frac{1}{3n} \sum_{\nu \mu k l m} \frac{\left(\Phi_{m o}^{\mu \nu} \right)^2}{m^\nu m^\mu}.$$

Durch Spezialisierung auf primitive Gitter mit kubischer Symmetrie und Federbindungen zwischen den Atomen wird daraus:

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{3m} \sum_n f^n; \quad \overline{\omega^4} = \frac{1}{3m^2} \sum_n (f^n)^2 + \overline{\omega^2}^2,$$

wovon die obigen Beziehungen (54, 55) ein Spezialfall sind. Man hat also nur f und f' nach (48) durch die elastischen Konstanten auszudrücken, dann hat man zusammen mit ω_D alle Konstanten in den Gleichungen (53) in der Hand, und damit auch die Bestimmungsstücke des Spektrums.

Vergleich mit dem Experiment

a) Spezifische Wärme

Abb. 5 bis 10 zeigen die bis jetzt berechneten Spektren sowie den Vergleich der dazugehörigen experimentellen und theoretischen $\Theta(T)$ -Kurven. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen befriedigend. Für die vorhandenen Abweichungen gibt es folgende Gründe:

a) Das benutzte Modell des festen Körpers ist zu einfach. Einerseits ist die Vernachlässigung der Kopplung zwischen Nachbarn höherer Ordnung in vielen Fällen eine zu grobe Näherung. Der Einfluß der Zahl der berücksichtigten Nachbarn auf das Spektrum ist, wie die Untersuchung beim Diamant [H. SMITH (1948)] ergab, ganz beträchtlich. Ebenso der Einfluß von Mehrkörperkräften, siehe z. B. die beiden $\Theta(T)$ -Kurven für Ag (Abb. 5b), welche einmal mit, einmal ohne Berücksichtigung der Volumenkräfte berechnet worden sind [LEIBFRIED u. BREINIG (1953)]. Andererseits führt die Vernachlässigung höherer als quadratischer Glieder in der potentiellen Energie bei größeren Temperaturen (etwa von $T = \frac{1}{3} \Theta_D$ ab) zu Abweichungen vom richtigen Verlauf der spezifischen Wärme.

Die Berücksichtigung weiterer Kopplungsparameter macht praktisch keine Schwierigkeiten, und erfordert nur Methoden zu ihrer experimentellen oder theoretischen Bestimmung. Die Hinzunahme höherer Glieder in der potentiellen Energie bereitet jedoch große mathematische Schwierigkeiten (Anharmonizität der Schwingungen). Deshalb fehlt vorläufig eine umfassende Theorie der damit verbundenen Effekte (Thermische Ausdehnung, Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten, Wärmeleitung u. a.).

b) Die benutzten Werte für die Kopplungskonstanten sind ungenau. Es gehen die Meßfehler der zu ihrer Bestimmung benutzten elastischen Konstanten ein. Die Kopplungsparameter müssen aus den elastischen Konstanten bei tiefen Temperaturen ermittelt werden. Die Extrapolation der im allgemeinen bei Zimmertemperatur gemessenen Werte auf den absoluten Nullpunkt ist mit Unsicherheiten behaftet. Siehe z. B. die theoretische Θ -Kurve von Wolfram, welche mit den bei Zimmertemperatur gemessenen Konstanten bestimmt wurde, da deren Temperaturabhängigkeit nicht bekannt war.

c) Unsicherheiten in den an der experimentellen $c(T)$ -Kurve anzubringenden Korrekturen. Bei hohen Temperaturen ist das die $c_p - c_v$ Korrektur, bei tiefen Temperaturen der Abzug des Elektronenanteils der spezifischen Wärme. Das wird besonders deutlich an der experimentellen $\Theta(T)$ -Kurve bei Silber. Diese ist gezeichnet nach Abzug eines Anteils $1,526 \cdot 10^{-4} \cdot T$ pro Mol von den gemessenen c -Werten. Dieser ergibt sich für die spezifische Wärme der Metallelektronen nach der SOMMERFELDSchen Theorie unter Annahme eines freien Elektrons pro Atom. Die korrigierte Kurve zeigt jedoch immer noch einen Abfall nach tiefen Temperaturen hin, während man bei richtiger Korrektur ein Einmünden in den Wert $\Theta(0) = \Theta_D$ erwartet.

b) Thermische Streuung von RÖNTGENstrahlen

Ist \mathfrak{K} der Ausbreitungsvektor der einfallenden RÖNTGENstrahlen, \mathfrak{K}' der der reflektierten Strahlen, dann lauten die LAUESchen Bedingungen für ein primitives Gitter in unserer Bezeichnung:

$$(56) \quad \mathfrak{K}' - \mathfrak{K} = 2\pi Bm; \quad \mathfrak{K}^2 = \mathfrak{K}'^2.$$

Zwischen den dadurch gegebenen diskreten Reflexionswinkeln bekommt man ein kontinuierlich nach allen Richtungen reflektiertes RÖNTGEN-Licht, das von der Störung des idealen Gitters durch die Wärmebewegung herrührt. Beobachtet man in der durch

$$\mathfrak{K}' = \mathfrak{K} + 2\pi Bm + \mathfrak{f}$$

gegebenen Richtung, so ist die Intensität des thermischen Streulichtes in erster Näherung:

$$(57) \quad J = J_0 \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon[\omega_i(\mathfrak{f}), T]}{m\omega_i(\mathfrak{f})^2} (\mathfrak{K} - \mathfrak{K}', e^{\mathfrak{f}i})^2$$

wobei \mathfrak{f} der Ausbreitungsvektor einer Gitter-Schallwelle ist, $e^{\mathfrak{f}i}$ die Einheitsvektoren der zugehörigen Polarisationen und J_0 die Intensität des Streulichtes in den LAUE-Richtungen (56) [BORN (1942, 1943); LAVAL (1943)]. In die Intensität gehen die drei verschiedenen zu \mathfrak{f} gehörigen Wellen additiv ein. Für bestimmte Beobachtungsrichtungen gibt jedoch nur eine einzige Welle einen Beitrag, dann nämlich, wenn eine Polarisationsrichtung $e^{\mathfrak{f}i}$ parallel zu $\mathfrak{K} - \mathfrak{K}'$ ist. Für die beiden anderen Polarisationen ist dann $(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}', e^{\mathfrak{f}i}) = 0$. (Bei kubischen Gittern z. B. für \mathfrak{f} -Vektoren, parallel der Würfelkante, der Flächendiagonale und der Raumdiagonalen.) Dann

kann man aus (57) direkt die Dispersionskurve $\omega_1(\mathbf{k})$ für diese Richtungen ermitteln.

CURIEN (1952) hat aus mehreren solchen Dispersionskurven die sieben Kopplungskonstanten zwischen den Nachbarn erster, zweiter und dritter Ordnung von $\alpha - \text{Fe}$ bestimmen können.

Die von ihm geschätzte Genauigkeit ist etwa 10%. Fehler entstehen hauptsächlich dadurch, daß die Berücksichtigung der nächsten Näherung in (57), die etwa 5 bis 10% zu J zusätzlich beiträgt, nur durch eine relativ grobe Abschätzung gelingt, und daß der Comptoneffekt, welcher noch zusätzlich einen Beitrag von etwa 30% liefert, theoretisch nicht genau genug bekannt ist. Umgekehrt kann man aus den elastischen Konstanten die Kopplungskonstanten bestimmen und dann Aussagen über die Intensität der Streustrahlung gewinnen. Die in dieser Richtung unternommenen Rechnungen [BEGBIE (1947)] sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [LONSDALE (1942)].

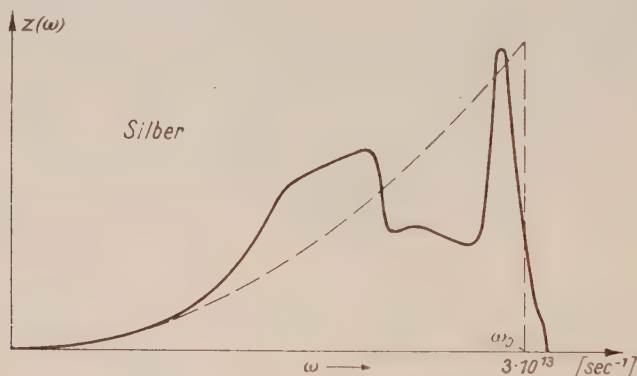


Abb. 5a. [LEIGHTON 1948]. Gittertheoretische Annahmen: Zentralkräfte zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Benutzte experimentelle Daten: elastische Konstante.

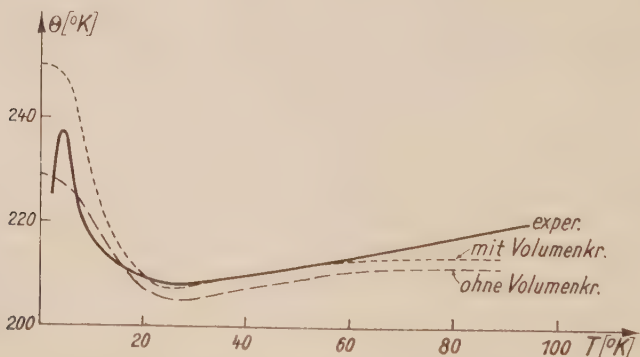


Abb. 5b. [EUCKEN, CLUSIUS, WOITINEK 1931; KEESOM, CLARK 1935; KEESOM, KOK 1932]. Theoretische Kurve nach Spektrum der Abb. 5a (— — —) ohne Volumkräfte, (-----) unter Berücksichtigung der Volumkräfte [LEIBFRIED, BREINIG 1953].

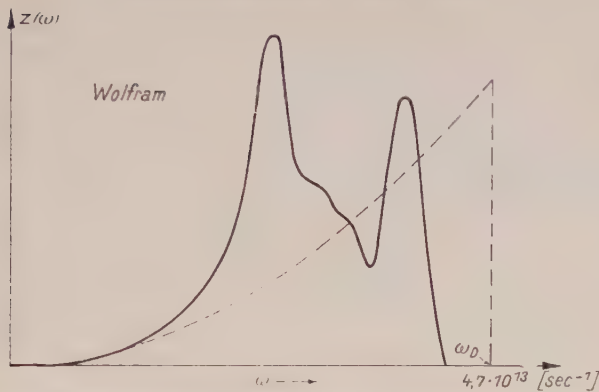


Abb. 6a. [FINE 1939]. Gittertheoretische Annahmen: Zentralkräfte zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Benutzte experimentelle Daten: elastische Konstante.

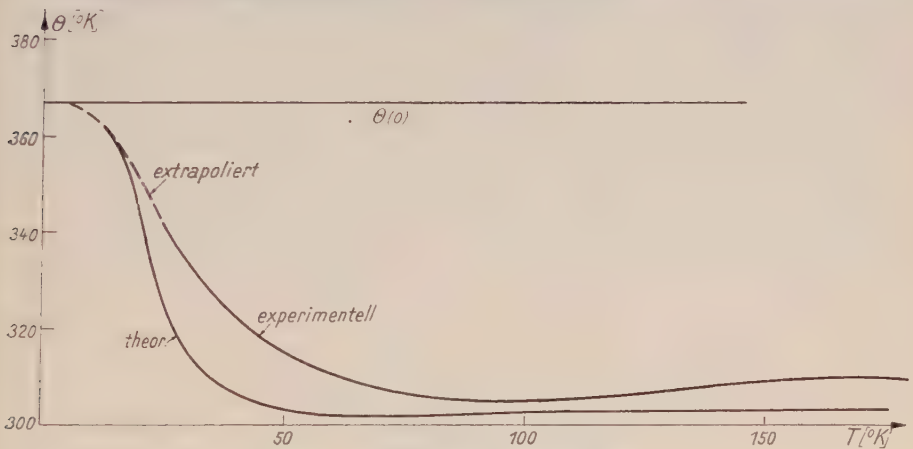


Abb. 6b. [LANGE 1924; ZWIKKER 1929].

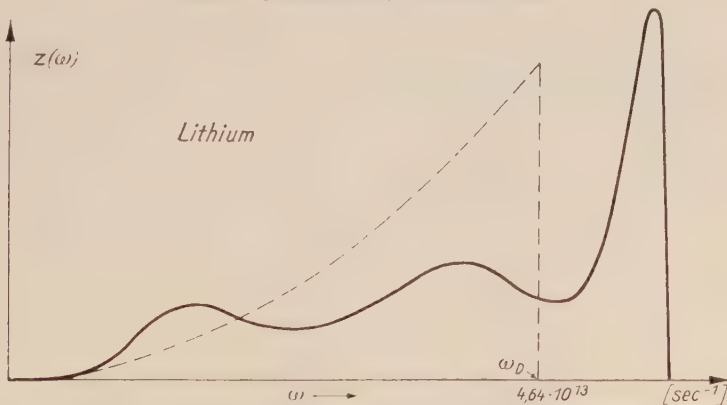


Abb. 7a. [LEIBFRIED, BREINIG 1953]. Gittertheoretische Annahmen: Zentralkräfte zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Benutzte experimentelle Daten: Elastische Konstante. Spektrum aus der Verteilung weniger Frequenzen geschätzt.

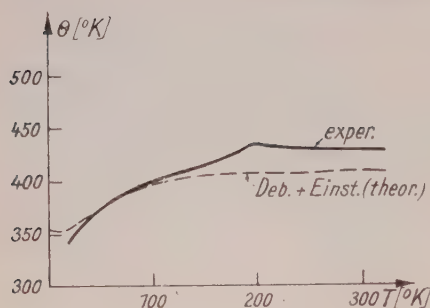


Abb. 7b. [SIMON, SWAIN 1935;
SIMON, ZEIDLER 1926].

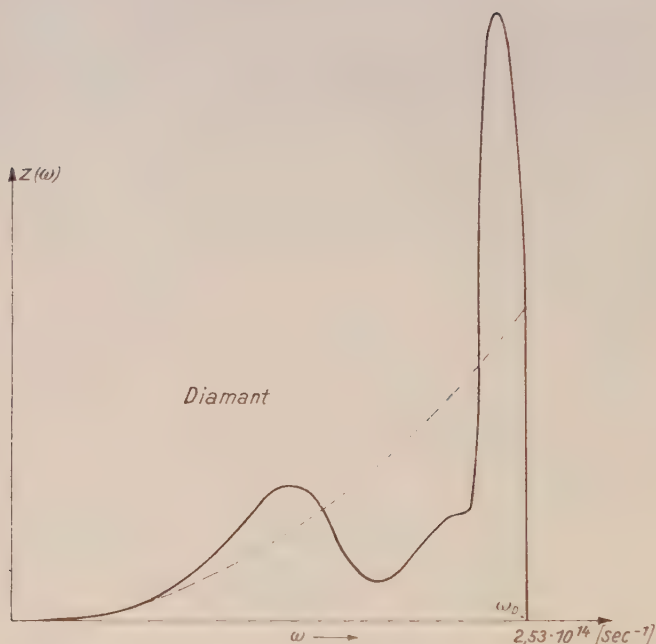


Abb. 8a. [SMITH 1948]. Gittertheoretische Annahmen: Beliebige Kräfte zwischen den nächsten Nachbarn. Zentralkräfte zwischen übernächsten Nachbarn. Benutzte experimentelle Daten: 2 elastische Konstante, 1 Ramanfrequenz.

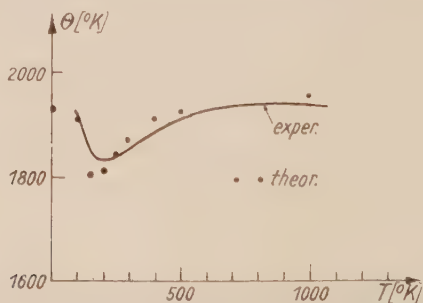


Abb. 8b. [MAGNUS, HODLER 1926; NERNST 1911; PITZER 1938; ROBERTSON, FOX, MARTIN 1936].

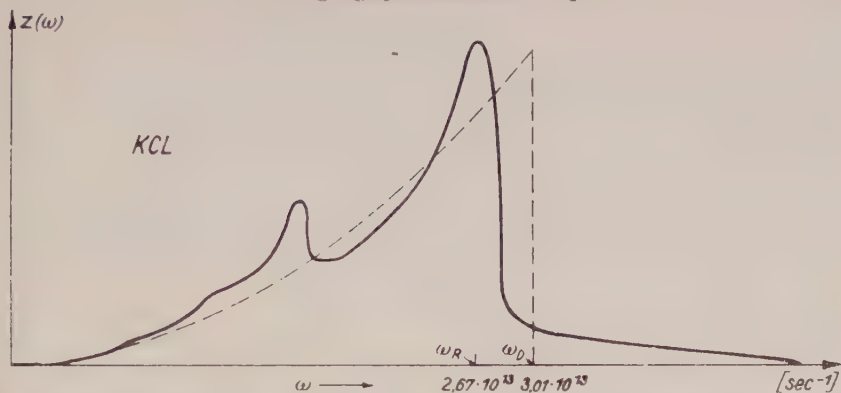


Abb. 9a. [JONA 1941]. Gittertheoretische Annahmen: elektrostatische Kräfte, Zentralkräfte als Abstoßungskräfte zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Gleiche Massen von *K* und *Cl*. Benutzte experimentelle Daten: 2 elastische Konstante, 1 Ultrarotfrequenz.

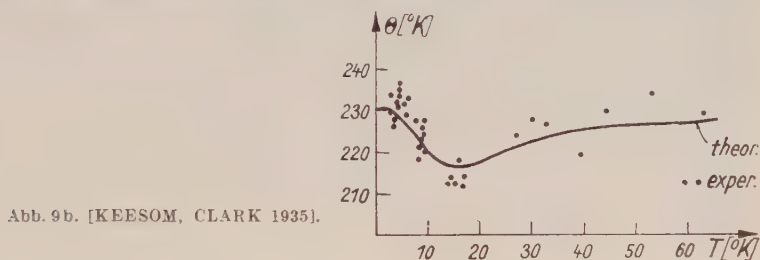


Abb. 9b. [KEESOM, CLARK 1935].

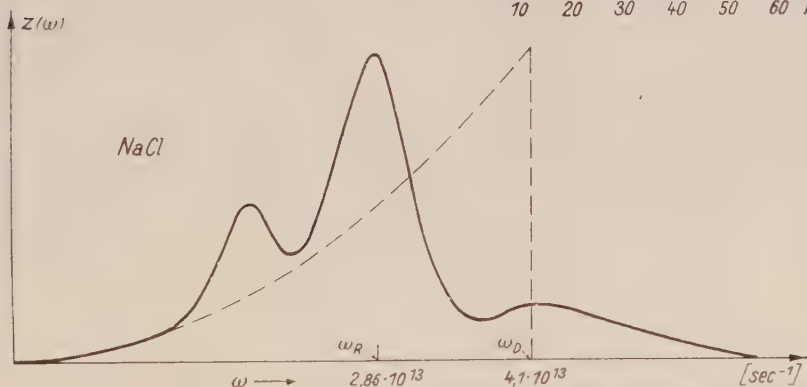


Abb. 10a. [KELLERMANN 1941]. Gittertheoretische Annahmen: elektrostatische Kräfte, Zentralkräfte als Abstoßungskräfte zwischen den nächsten Nachbarn. Benutzte experimentelle Daten: Kompressibilität, 1 Ultrarotfrequenz.

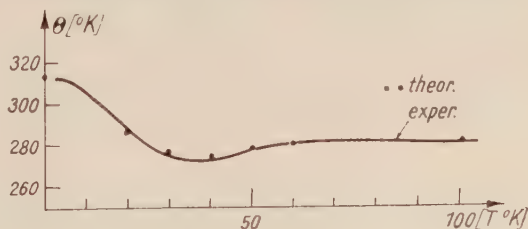


Abb. 10b. [KEESOM 1934].

Literatur

- BEGBIE, G. H., Proc. Roy. Soc. **188**, 189, 1947.
BEGBIE, G. H., BORN, M., Proc. Roy. Soc. A, **188**, 179, 1947.
BLACKMANN, M., Proc. Roy. Soc. **164**, 62, 1938.
BORN, M., Atomtheorie des festen Zustandes. Berlin: Teubner, 1923.
BORN, M., Proc. Roy. Soc. **180**, 397, 1942.
BORN, M., v. KÁRMÁN, TH., Phys. Z. **14**, 15, 1913.
BORN, M., SARGINSON, K., Proc. Roy. Soc. **179**, 69; **180**, 305, 1942.
BRENIG, W., SCHRÖDER, M., Z. f. Phys. **132**, 312, 1952.
CURIEN, H., Theses, Paris Nr. 2466/3338, 1952.
DEBYE, P., Ann. Phys. **39**, 789, 1912.
EINSTEIN, A., Ann. Phys. **22**, 180, 1907.
EUCKEN, A., CLUSIUS, K., WOITINEK, H., Z. Anorg. Chem. **203**, 47, 1931.
FINE, P. C., Phys. Rev. **56**, 355, 1939.
FUCHS, K., Proc. Roy. Soc. A **157**, 444, 1936.
HOPF, L., LECHNER, G., Verh. d. phys. Ges. **16**, 643, 1914.
HOUSTON, W. V., Rev. mod. Phys. **20**, 161, 1948.
HUANG, K., Phil. Mag. **40**, 733, 1949.
HUANG, K., Proc. Roy. Soc. A **203**, 178, 1950.
JONA, M., Phys. Rev. **60**, 823, 1941.
KEESOM, W. H., Phys. Z. **35**, 939, 1934.
KEESOM, W. H., CLARK, C. W., Physica **2**, 689, 1935.
KEESOM, W. H., KOK, J. A., Com. Leiden 219 d, 1932.
KELLERMANN, E. W., Proc. Roy. Soc. A **178**, 17, 1941.
LAVAL, J., J. Phys. **VIII** 4, 1, 1943.
LANGE, F., Z. Phys. Chem. **110**, 343, 1924.
LEIBFRIED, G., Z. Phys. **127**, 344, 1950.
LEIBFRIED, G., BRENIG, W., Z. Phys. **134**, 451, 1953.
LEIGHTON, R. B., Rev. mod. Phys. **20**, 165, 1948.
LÖWDIN, P. O., J. Chem. Phys. **18**, 365, 1950.
LONSDALE, K., SMITH, H., Proc. Roy. Soc. A **179**, 8, 1942.
MAGNUS, A., HODLER, A., Ann. Phys. **80**, 808, 1926.
MONTROLL, E. W., Journ. Chem. Phys. **11**, 481, 1943; Jour. Chem. Phys. **12**, 98, 1944.
NERNST, W., Ann. Phys. **36**, 395, 1911.
PITZER, K. S., J. Chem. Phys. **6**, 68, 1938.
ROBERTSON, R., FOX, J. J., MARTIN, A. E., Proc. Roy. Soc. A **157**, 579, 1936.
SEITZ, F., Phys. Rev. **47**, 400, 1935.
SIMON, F., SWAIN, R. C., Z. Phys. Chem. **28**, 189, 1935.
SIMON, F., ZEIDLER, W., Z. Phys. Chem. **123**, 383, 1926.
SMITH, H., Phil. Trans. Ld. A **241**, 105, 1948.
THIRRING, H., Phys. Z. **14**, 867, 1913.
WIGNER, E., SEITZ, F., Phys. Rev. **43**, 805, 1933.
ZWIKKER, C., Z. Phys. **52**, 668, 1929.

Untersuchung der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels¹⁾

Von W. I. KRASSOWSKI

Nichts kennzeichnet die Eigenschaften und Prozesse der höchsten Schichten der Erdatmosphäre so gut wie ihre Eigenstrahlung. Bei Tage jedoch wird diese durch das gestreute Sonnenlicht verdeckt und ist nur nachts zu beobachten; daher rührt die Bezeichnung „Nachthimmelleuchten“. Bis vor kurzem war das Spektrum dieser Strahlung nur von 3000 bis 7000—8000 Å bekannt. Es besteht aus wenigen und intensitätsschwachen Linien oder Banden von Sauerstoff- und Stickstoffatomen und Molekülen. In den letzten Jahren wurde eine intensivere Ultrarotstrahlung des Nachthimmels entdeckt und untersucht. Seit ihrer Entdeckung spricht man von der „schwachen“ und der „intensiven“ Strahlung, aber auch die letztere ist eigentlich von äußerst geringer Intensität. Mit lichtstarken Spektrographen erhält man das Spektrum des Nachthimmels im ultravioletten und sichtbaren Bereich bei verhältnismäßig geringer Dispersion (1000 Å/mm) nur bei langer Belichtung. Wir geben hier einen kurzen Überblick über die Erforschung des Nachthimmelleuchtens im nahen Ultrarot bis zu einer langwelligen Grenze von 12000 Å. Obwohl diese Untersuchungen im wesentlichen der Erprobung neuer spektroskopischer Methoden mit Hilfe des elektronenoptischen Bildwandlers [KRASSOWSKI (1949, 1951b); KALINJAK u. a. (1949, 1950); LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951a)] dienten und nicht eine vollständige und regelmäßige Untersuchung der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels zum Ziel hatten, sind sie doch von Bedeutung für die Erforschung dieser Strahlung überhaupt, insbesondere jenseits einer langwelligen Grenze von 8000 — 9000 Å, die im Ausland noch nicht überschritten wurde. Das angesammelte Material ist qualitativ nicht gleichwertig. Mit jedem Jahr wurde der Apparatebestand wesentlich vervollkommenet. Im Jahre 1948 wurden die ersten Untersuchungen mit Hilfe von Prismengeräten mit einer Dispersion von etwa 7500 Å/mm und einem Auflösungsvermögen bis zu 300 Å durchgeführt. Im Jahre 1950 gelangten Spektrographen mit Beugungsgittern zur Verwendung. Sie ergaben eine Dispersion bis 150 Å/mm und ein Auflösungsvermögen bis zu 5 Å. Diese Apparatur übertraf die beste ausländische auch jenseits der langwelligen Grenze von 8000 — 9000 Å [MEINEL (1950a)]. Anfangs betrug die Belichtungszeit bei einer photographischen Aufnahme der Spektren mit geringer Dispersion einige Stunden. Beim Übergang zu den letzten Untersuchungen mit größerer Dispersion wurden aber die Belichtungszeiten nicht gesteigert, sondern bei 800 Å/mm sogar bis

¹⁾ Aus: Uspechi Fiz. Nauk **47**, 493, 1952. Vortrag, gehalten auf der Sitzung der Abteilung für mathematisch-physikalische Wissenschaften der Ak. d. W. d. UdSSR in Moskau am 19. März 1952.

auf die Größenordnung 10 Minuten herabgesetzt. Erwähnungswert ist noch, daß die Vervollkommnung der Apparatur eine Erhöhung der Schwärzung in den Aufnahmen gewährleistete.

Die neuen Instrumente wurden bei der Untersuchung des Nachthimmels zuerst im Jahre 1948 erprobt, als die Ansichten der amerikanischen Forscher STEBBINS, WHITEFORD und SWINGS weit verbreitet waren, die dahin gingen, daß die Ultrarotstrahlung des Nachthimmels mehr oder weniger monochromatisch und um 10440 \AA konzentriert sei. Damals stritt man sich darum, ob sie den molekularen oder dem atomaren Stickstoff zuzuordnen sei [CHWOSTIKOW (1948)]. Gehörte sie dem atomaren Stickstoff an, so müßte sie äußerst monochromatisch sein. In diesem Fall müßten bei einer Ultrarotphotographie des Nachthimmels durch ein FABRY-PEROT-Etalon Interferenzringe auftreten, ähnlich denen, die man bei der Untersuchung der bekannten grünen Linie des Nachthimmels bei 5577 \AA beobachtet. Eine solche photographische Aufnahme wurde gemacht. Von Interferenzringen war jedoch im Bereich der Strahlung des Nachthimmels um 10440 \AA nichts zu sehen. Es war also klar, daß die

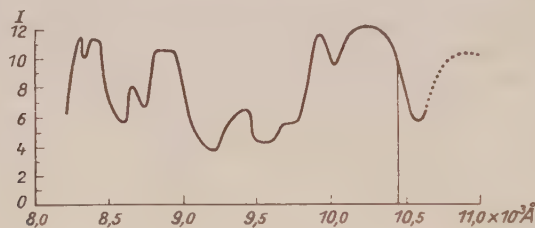


Abb. 2.

Ultrarotstrahlung nicht streng monochromatisch ist und deshalb nicht zu einem bedeutenden Teil dem atomaren Stickstoff zugeordnet werden kann. Bald darauf erhielt man [KRASSOWSKI (1949)] die Spektren dieser Strahlung mit einer Dispersion von etwa 7500 \AA/mm . Sie zeigten, daß die Strahlung sich über das ganze Spektrum von 7000 bis 11000 \AA verteilt. Bei 10440 \AA wurde überhaupt nichts beobachtet, was wie ein Maximum der Emission aussah. Dadurch wurde auch die weitere Behauptung der amerikanischen Forscher widerlegt, daß die Ultrarotstrahlung des Nachthimmels gänzlich der $0-0$ Bande der ersten positiven Gruppe des molekularen Stickstoffs angehöre.

Eine allgemeine Vorstellung von der spektralen Intensitätsverteilung der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels gibt Abb. 1 (siehe Tafel 1). Hier sind Aufnahmen des Spektrums dargestellt, die schon im Jahre 1949 mit einer Dispersion von 1200 \AA/mm und einem Auflösungsvermögen von 60 \AA bei 8400 \AA bzw. einer Dispersion von 2400 \AA/mm und einem Auflösungsvermögen von 120 \AA bei 10800 \AA hergestellt wurden [KRASSOWSKI (1950a, b)]. Diese Reproduktion vermittelt eine deutliche Vorstellung über die intensivsten Gebiete des Spektrums. In Abb. 2 ist die eigentliche Intensitätsverteilung dargestellt (in relativen Einheiten), die man durch Auswertung der eben erwähnten Auf-

¹⁾ Infolge der doppelten Reproduktion war eine bessere Wiedergabe der Spektren aus technischen Gründen leider nicht erzielbar (Anm. d. Red.)

nahmen bei Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur erhält. Die Intensitätskurve berücksichtigt Einzelheiten von zweitrangiger Bedeutung nicht. Der punktiert gezeichnete Teil der Kurve bezieht sich auf das Gebiet veringierter Empfindlichkeit der Apparatur, für seine Genauigkeit kann man sich nicht verbürgen. Die Intensitätsverteilungskurve zeigt, daß die Emission praktisch das ganze betrachtete Spektralgebiet erfüllt. Die beobachteten Maxima sind relativ flach. Man muß darauf aufmerksam machen, daß sogar im Gebiet der intensiven Absorption des Wasserdampfes bei 9400 \AA ein ganz deutliches Maximum vorhanden ist. Der früher geltend gemachte Verdacht, daß die kontinuierliche Verteilung der Emission über das ganze Spektrum die Folge eines unzureichenden Auflösungsvermögens der Apparatur darstelle, entfällt damit. Es wurden Aufnahmen des Spektrums mit großer Dispersion und hohem Auflösungsvermögen gewonnen, auf denen tatsächlich eine Emission in Gebieten beobachtet wird, die einem Minimum der eben erwähnten Intensitätskurven entsprechen.

In Abb. 3 sind Aufnahmen des Spektrums mit etwas höherer Dispersion wiedergegeben [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951a)]. Der dazu verwendete Spektrograph hatte ein Beugungsgitter mit einer Dispersion von 850 \AA/mm und einem Auflösungsvermögen von 30 \AA . Die verschiedenen Aufnahmen sind parallel angeordnet, *a* und *c* gehören zum selben Original, das mit einer Belichtungszeit von 15 Minuten erhalten wurde. Das Bild *a* wurde durch längere Belichtung, das Bild *c* durch kürzere Belichtung beim Kopieren erhalten. Die Reproduktion *b* stammt von einem anderen Original, das ebenfalls 15 Minuten lang belichtet wurde. Um jedoch einen größeren Spektralbereich darstellen zu können, wurde die Kopie auf dem Photopapier mit einer sich zum Gebiet langer Wellen hin stetig vermindernenden Belichtung hergestellt. Man beachte, daß auf der kurzwelligen Seite der Reproduktion eine diffuse Bande vorhanden ist, die bei einer Belichtung von 45 Minuten erhalten wurde. Die erste dunkle Bande auf der kurzwelligen Seite stammt möglicherweise von der Absorption des Wasserdampfes. Das Spektrum bei einer Dispersion von 850 \AA/mm stimmt zufriedenstellend mit dem 1949 mit geringer Dispersion erhaltenen Spektrum überein. Die Untersuchung des neuen Spektrums führte ebenso wie bei dem oben erwähnten zu der Feststellung, daß die Intensitätsminima nicht tief und mit einer diffusen Strahlung angefüllt sind, die aber ebenfalls ungleichmäßig über das Spektrum verteilt ist.

In Abb. 4 sind Reproduktionen einiger anderer Aufnahmen des Ultrarotspektrums des Nachthimmels wiedergegeben [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951b, c)]. Sie wurden mit Hilfe eines Gitterspektrographen mit einer Dispersion von 175 \AA/mm und einem Auflösungsvermögen von 5 \AA hergestellt. Die oberste und die unterste Reproduktion sind Kopien verschiedener Dichte. In Abb. 5 sind Reproduktionen von verschiedenen Aufnahmen desselben Spektralgebietes dargestellt [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951a, b, c)]. Sie wurden mit dem gleichen Spektrographen, aber zu verschiedenen Zeiten gemacht. Die beiden mittleren Reproduktionen sind Kopien verschiedener Dichte des gleichen Originals. Es besteht Grund zu der Annahme, daß die spektrale Zusammensetzung der Strahlung des Nachthimmels gewissen Veränderungen unterliegt. Man muß auch betonen, daß auch bei hoher Dispersion sämtliche Minima flach sind. Die diffuse Strahlung ist verhältnismäßig intensiv,

aber ungleichmäßig über das Spektrum verteilt. Ob sie sich bei noch höherer Dispersion in weitere Einzelheiten auflösen lassen wird, ist fraglich. Diese diffuse Strahlung und die nahe gelegenen Linien oder Banden, die als „Blenden“ wirken, erschweren die Feststellung der eigentlichen Intensität der einzelnen Bestandteile des Ultrarotspektrums des Nachthimmels.

Durch Aufnahmen im Laufe von drei oder vier Jahren ist gesichert, daß die Intensität der Ultrarotstrahlung ziemlich häufig um Mitternacht etwa doppelt so groß ist wie morgens oder abends. Dieses Ergebnis bildet die Bestätigung für eine ähnliche Schlußfolgerung, die S. F. RODIONOW aus seinen Untersuchungen mit Hilfe des Elektrophotometers zog [RODIONOW (1950)]. Durch diese Aufnahmen ist auch gesichert, daß die Intensität der untersuchten Strahlung zu Anfang des Jahres höher ist als im Sommer. Man kann vermuten, daß die Strahlung im Sommer 1950 um den Faktor 2 oder 3 schwächer war als im Sommer 1948. Manchmal ist die Intensität so schwach, daß eine photographische Aufnahme der Spektren unmöglich ist. Derartige Verhältnisse lagen beispielsweise in der Krim im August 1950 vor. Obwohl alle hier erwähnten Untersuchungen vorwiegend bei klarem Wetter angestellt wurden, darf man trotzdem kaum behaupten, daß die meteorologischen Verhältnisse an den Intensitätsschwankungen ganz unbeteiligt gewesen seien: diese meteorologischen Bedingungen konnten im Augenblick der Aufnahme bei Nachtzeit nicht erschöpfend berücksichtigt werden.

Eine rohe Abschätzung der absoluten Intensität der gesamten Ultrarotstrahlung des Nachthimmels, die auf die Erdoberfläche im Gebiet zwischen 7000 und 11000 Å einfällt, ergibt einen hundert- bis zweihundertmal so großen Wert wie für die bekannte grüne Linie des Nachthimmels bei 5577 Å. Diese Abschätzung stimmt gut überein mit den Ergebnissen von S. F. RODIONOW, die unabhängig hiervon mit Hilfe eines Elektrophotometers gewonnen wurden [RODIONOW (1950)].

Im ultravioletten und im sichtbaren Gebiet des Spektrums des Nachthimmels wurde eine Strahlung des atomaren Stickstoffs mit Sicherheit nicht beobachtet, während der molekulare Stickstoff in Gestalt des Systems der VEGARD-KAPLANSchen Banden nur einen geringen Intensitätsanteil beiträgt; dazu kommen noch die äußerst schwachen Banden der ersten positiven Gruppe, deren Vorhandensein zum Teil sogar angezweifelt wird [CHWOSTIKOW (1948)]. In der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels konnte eine Emission atomaren oder molekularen Stickstoffs nicht entdeckt werden. Das bedeutet jedoch nicht, daß diese Emission vollkommen fehlt. Möglicherweise ist sie nur verdeckt von einer bedeutend intensiveren Strahlung anderen Ursprungs.

Im ultraroten Teil des Spektrums ist eine Emission atomaren Sauerstoffs, die im kürzerwelligen Gebiet die intensivsten bekannten Linien stellt, nämlich die grüne und die rote, bisher ebenfalls noch nicht entdeckt worden.

Im ultravioletten Teil des Spektrums gehören die verhältnismäßig schwachen Banden von HERZBERG [KOOPER (1951)] dem molekularen Sauerstoff an. Ein Charakteristikum dieses Bandensystems ist die Verteilung der Maximalintensitäten in ihm. Die intensivsten Banden entsprechen Übergängen von hohen Schwingungstermen, die nahe an der Dissoziationsschwelle liegen. Die Banden, die Übergängen vom nullten und benachbarten Schwingungstermen entsprechen, sind entweder schwach oder fehlen ganz.

In dem neuen ultraroten Spektralgebiet ist die Bande 0 — 1 des molekularen Sauerstoffs, die vom Übergang aus dem Zustand $^1\Sigma$ in den Grundzustand $^3\Sigma$ herrührt, völlig sicher nachgewiesen. Bei unseren größten Dispersionen zerfällt diese Bande in zwei getrennte, aber strukturlöse Zweige. Offenbar ist äußerst wichtig, daß die erwähnte Bande keine konstante Intensität besitzt. In Abb. 1 sind Reproduktionen von Spektren des Nachthimmels nebeneinandergestellt, die in der gleichen Art und Weise mit der gleichen Apparatur hergestellt wurden (Dispersion etwa 1200 Å/mm). Die Aufnahmen wurden jedoch an verschiedenen geographischen Orten und zu verschiedenen Jahreszeiten gemacht. Die O_2 -Bande $^1\Sigma$ — $^3\Sigma$ wurde nur auf unseren Sommeraufnahmen in Simeis beobachtet (obere Reproduktion); sie fehlt auf den Winteraufnahmen, die in der Nähe von Moskau gemacht wurden (untere Reproduktion). In Abb. 6 sind Spektren wiedergegeben, die (oben) von MEINEL im Lick-Observatorium [MEINEL (1950a)] im Winter 1949/50 bzw. (unten) von uns im Winter in der Nähe von Moskau aufgenommen wurden. In der Aufnahme von MEINEL ist die O_2 -Bande $^1\Sigma$ — $^3\Sigma$ zu sehen, fehlt aber bei uns. Besonders groß ist die relative Intensität dieser Bande auf einem Spektrogramm, das DUFAY im Jahre 1950 in Südfrankreich machte [DUFAY (1951)]. Nicht ohne Interesse ist auch die Bemerkung, daß die Bande $^1\Sigma$ — $^3\Sigma$ des molekularen Sauerstoffs die erste beobachtete Bande der Nachthimmelstrahlung ist, die eine veränderliche Kontur zeigt, was offenbar auf eine Nichtkonstanz der Rotationstemperatur der emittierenden Moleküle hinweist.

Obwohl die erwähnte Bande des molekularen Sauerstoffs in einer Reihe von Fällen fehlt, erreicht ihre Maximalintensität manchmal doch das Zehn- bis Zwanzigfache der Intensität der bekannten roten Linie des Nachthimmels bei 6300 Å. An Hand der Intensität dieser Bande läßt sich die Intensität der noch stärkeren Bande 0 — 0 des gleichen Systems berechnen, die bei Übergängen vom gleichen Ausgangsterm aus entsteht. KVIFTE (1951) stellte kürzlich im Laboratorium fest, daß die Intensität der Bande 0 — 0 50mal größer ist als die der Bande 0 — 1. Die Intensität der Bande 0 — 0 kann also 500 — 1000mal größer sein als die Intensität der bekannten roten Linie der Nachthimmelstrahlung bei 6300 Å. Dieses Ergebnis ist sehr bedeutungsvoll, da es darauf schließen läßt, daß die eigentliche Emission des molekularen Sauerstoffs der höheren Schichten der Erdatmosphäre eine der intensivsten Strahlungen im nahen Ultrarot bis 12000 Å darstellt. Die Unbeobachtbarkeit dieser Strahlung, die im wesentlichen bei 7600 Å liegt, erklärt sich sehr einfach dadurch, daß sie in den tieferen Atmosphärenschichten vollständig absorbiert wird. Bekanntlich ist die Bande 0 — 0 des molekularen Sauerstoffs, die beim Übergang vom Grundzustand $^3\Sigma$ in den angeregten Zustand $^1\Sigma$ entsteht, eine der intensivsten Absorptionsbanden der Atmosphäre.

Zur Ausdeutung des von uns mit geringer Dispersion erhaltenen Ultrarotspektrums des Nachthimmels schlug DUFAY (1950) vor, man solle die intensive Strahlung bei 10000 Å der Bande 0 — 2 des gleichen Bandensystems des molekularen Sauerstoffs zuordnen. In unseren Aufnahmen der Spektren mit hoher Dispersion ließen sich jedoch an dem von DUFAY angegebenen Ort zwischenintensiven Einzelheiten die Zweige dieser Bande nicht auffinden. Ihr Fehlen steht in guter Übereinstimmung mit den Laboratoriumsuntersuchungen von KVIFTE, der nicht einmal Spuren dieser Bande entdecken konnte [KVIFTE (1951)].

Äußerst interessant ist, daß in der Nachthimmelstrahlung nichts von den Banden des molekularen Sauerstoffs $^1\Sigma - ^3\Sigma$ zu beobachten ist, die Anlaß zu den Untersuchungen gaben und die Übergängen vom ersten auf andere höhere Schwingungsterme entsprechen würden. Man muß auch daran erinnern, daß KVIFTE im Laboratorium nur die Bande $1 - 1$ mit einer zweihundertmal kleineren Intensität als die Bande $0 - 0$ beobachtete [KVIFTE (1951)].

Vor einiger Zeit sprachen wir die Vermutung aus [KRASSOWSKI (1950c)], daß der molekulare Sauerstoff der hohen Atmosphärenschichten auch Banden aussenden kann, die Übergängen vom Zustand 1A in den Grundzustand $^3\Sigma$ entsprechen. Die vermutliche Lage dieser Banden fällt in das untersuchte Spektralgebiet. Inmitten der vielen intensiven Einzelheiten der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels, die bisher gar nicht oder nur mit Mühe identifiziert werden konnten, könnte man auch die Banden $^1A - ^3\Sigma$ von O_2 vermuten, die den nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip sehr wahrscheinlichen Übergängen von den hohen Schwingungstermen aus entsprechen. Die letzten Versuchsdaten über die außergewöhnliche Besetzungszahl des nullten Schwingungsterms des $^1\Sigma$ -Zustandes des molekularen Sauerstoffs geben Grund zu der Erwartung, daß der metastabilere und leichter anregbare Zustand 1A eine ähnliche Besetzungszahl habe. Ist diese letzte Vermutung richtig, so hat man in dem untersuchten Spektralgebiet nur Aussicht, lediglich die Bande $1 - 0$ dieses Systems in der Umgebung von 10700 \AA aufzufinden. Leider sind genaue Aufnahmen des Nachhimmelspektrums in diesem Gebiet noch nicht vorhanden. Aus den vorliegenden Aufnahmen (siehe Abb. 3 und 4) geht jedoch hervor, daß in der Nähe von 10700 \AA eine intensive, breite, unscharfe Bande vorhanden ist, die wir früher für den R -Zweig der Bande $5 - 2$ des Hydroxyls hielten. Damals wurde unabhängig von den Vermutungen über die Banden $^1A - ^3\Sigma$ des O_2 bereits bemerkt, daß diese Bande zu intensiv und zu breit ist, als daß man sie allein mit dem R -Zweig einer Bande des Hydroxyls identifizieren könnte [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951c)]. Mit allergrößter Vorsicht kann man sagen, daß das vorliegende Tatsachenmaterial bisher der vermuteten Existenz der $1 - 0$ -Bande $^1A - ^3\Sigma$ des O_2 nicht widerspricht. Würde sich diese Vermutung als richtig herausstellen, so wäre damit auch das Vorhandensein der bedeutend intensiveren Bande $0 - 0$ des gleichen Systems nachgewiesen, die bei 12500 \AA liegt. Es ist also möglich, daß die Banden des molekularen Sauerstoffs in der Ultrarotstrahlung der hohen Atmosphärenschichten bis 13000 \AA vorherrschen.

Auf den im Ausland hergestellten gewöhnlichen photographischen Aufnahmen des Nachhimmelspektrums bis zu 8500 \AA identifizierte MEINEL (1950a) die Rotations-Schwingungsbanden des Hydroxyls im Grundzustand. Diese Identifizierung wurde dann von I. S. SCHKLOWSKI (1951) fortgeführt. Es wurde angenommen, daß praktisch die gesamte Ultrarotstrahlung des Nachthimmels auf dem Hydroxyl beruht. Unser Material jedoch, das zwar nur den nahen ultraroten Teil des Spektrums erfaßt, gibt offenbar noch keinen Grund für eine so weitgehende Schlußfolgerung. In Abb. 6 ist das Spektrum von MEINEL dem unsrigen gegenübergestellt. In der Mitte sind Kopien verschiedener Dichte von unserem Original dargestellt, oben und unten Reproduktionen des Spektrums von MEINEL. Wie bereits früher festgestellt [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951c)], stimmen eine Reihe von Einzelheiten in unserem

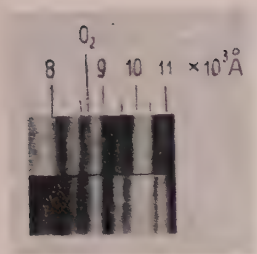


Abb. 1

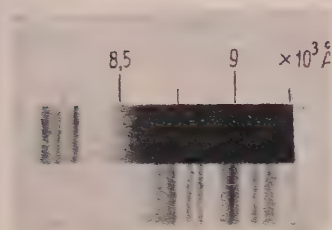


Abb. 4 a

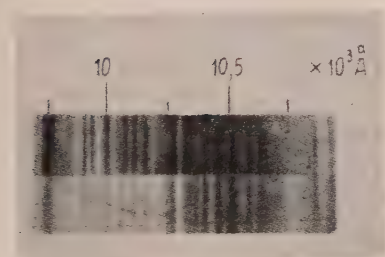


Abb. 4 c

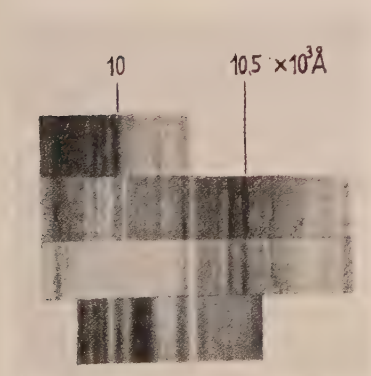


Abb. 5

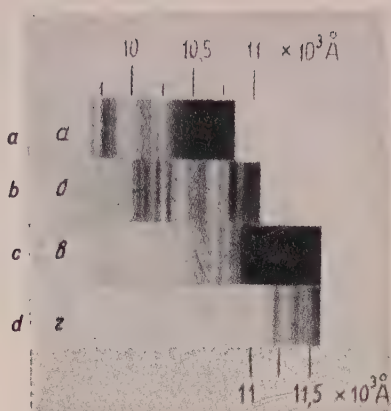


Abb. 3

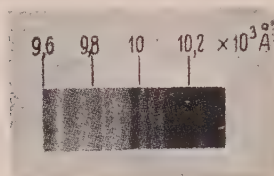


Abb. 4 b

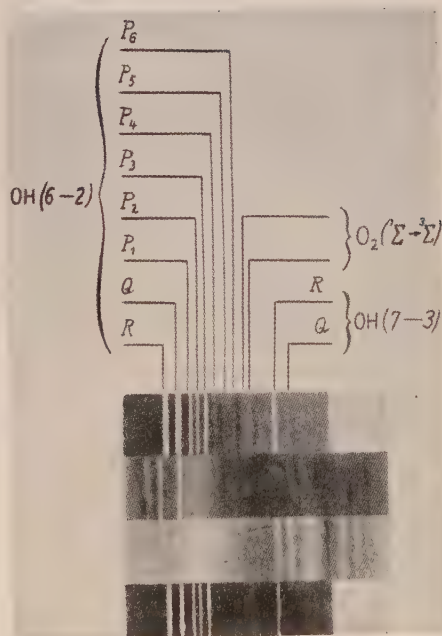


Abb. 6



Spektrum und dem von MEINEL überein, einiges fehlt bei uns; was aber wichtiger ist: vieles fehlt auch bei MEINEL, was bei uns vorhanden ist, besonders die bedeutende ungleichmäßig verteilte diffuse Strahlung. Nach dem Material von MEINEL macht die Intensität des Q -Zweiges der Hydroxylbande etwa ein Viertel der Intensität der gesamten Bande aus. Hiervon ausgehend kann man aus unserer Aufnahme die Intensität der Hydroxylbanden in dem betreffenden Spektralgebiet abschätzen. Berücksichtigt man die gesamte Emission in diesem Gebiet, auch die diffuse, die sich nicht in Einzelheiten auflösen läßt, so stellt sich heraus, daß die Gesamtintensität der Hydroxylbanden $6-2$ und $6-3$ nicht nur diese Strahlung nicht erschöpft, sondern nicht einmal einen überwiegenden Anteil bildet. So liegen die Dinge in dem Spektralgebiet, in dem ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den bekanntesten ausländischen möglich ist.

Geht man nun in das längerwellige Gebiet über, das bis 10000 Å reicht, so muß man sich notgedrungen auf die Erörterung unserer Ergebnisse beschränken [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951 b)]. Im mittleren Teil des Diagramms der Abb. 7 sind nur einige der deutlichsten Einzelheiten des Nachthimmel-

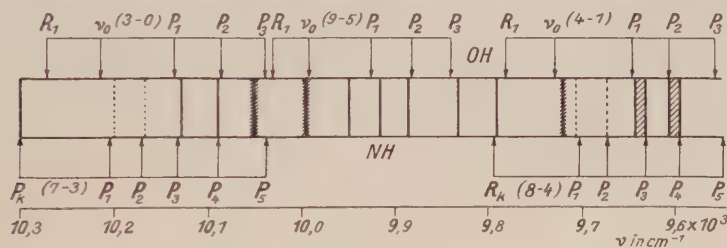


Abb. 7.

spektrums in diesem Gebiet dargestellt. Das Diagramm ist in einer cm^{-1} -Skala dargestellt. Die Bezeichnung der Linien oder Banden trägt ihrer Breite und Deutlichkeit Rechnung. Die Linienpaare mit dem gestrichelten Zwischenraum sind möglicherweise einheitliche Gebilde, da sie sich nur sehr schwer trennen lassen. Die breite diffuse Bande, die etwa zwischen 9650 und 9750 \AA liegt, ist durch eine einzige Linie bezeichnet, die den Ort maximaler Intensität bei 9712 \AA angibt. Im oberen Teil des Diagramms Abb. 7 sind die Lagen einiger charakteristischer Rotations-Schwingungsbanden des Hydroxyls im Grundzustand angegeben, berechnet an Hand des Materials von MEINEL. Die angegebenen Linien des *R*- und des *P*-Zweiges entsprechen dem virtuellen Zustand $^1\Pi$. Zur Vereinfachung ist die Dublettstruktur nicht berücksichtigt. Die intensivsten *P*-Linien $^2\Pi_{3/2}$ des OH liegen im langwelligen Teil unseres Diagramms (etwa bei 10 cm^{-1}). Bisher besteht eine befriedigende Übereinstimmung offenbar nur für die Banden 4 — 1 und 9 — 5, auch hier aber könnte sie, abgesehen vom *Q*-Zweig, besser sein. Ganz unzureichend ist die Identifizierung der Bande 3 — 0. So fehlt z. B. ihr intensiver *Q*-Zweig. Sieht man die Linie 10288 \AA als *Q*-Zweig der Bande 4 — 1, die Linie 10013 \AA als *Q*-Zweig der Bande 9 — 5 an, so ist die Gesamtintensität dieser beiden Zweige nicht größer als ein Zehntel der Gesamtintensität der Strahlung am Ort der OH-Banden 4 — 1 und 9 — 5, statt, wie sie es eigentlich sein müßte, ein Viertel. Offenbar über-

lagert sich diesen Banden eine Strahlung, die nicht vom Hydroxyl herrührt. Die Intensität der OH-Bande 3 — 0 ist bedeutend kleiner als die der Banden 4 — 1 und 9 — 5 und nicht höher als die des Untergrundes.

Wenn auch die Rotationsschwingungsbanden des Hydroxyls die gesamte Ultrarotstrahlung des Nachthimmels nicht erschöpfen, ist doch das Vorhandensein einiger von ihnen jetzt auch in dem längerwelligen, von ausländischen Verfassern nicht untersuchten Gebiet unzweifelhaft festgestellt. Sämtliche gefundenen Hydroxylbanden gehören ausschließlich zu den Serien — 4 und — 3. Das bedeutet, daß notwendig alle übrigen intensiveren Banden der niedrigeren Serien vorhanden sein müssen. J. S. SCHKLOWSKI (1951) berechnete unter Benutzung der Formel von SCHOLZ die relativen Intensitäten der Banden der verschiedenen Serien für viele Ausgangsschwingungsterme des Hydroxyls. Man kann also jetzt die Intensität aller übrigen längerwelligen Banden an Hand der Intensitäten der bekannten abschätzen. Eine Nachprüfung der Formel von SCHOLZ an den Intensitäten dieser Banden deutet darauf hin, daß zwischen einigen berechneten und beobachteten Werten eine Diskrepanz um einen Faktor 2 oder 3 besteht [KRASSOWSKI (1951 c)]. Man kann vorläufig schwer beurteilen, ob daran der Näherungscharakter der Formel von SCHOLZ oder die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Intensitäten der bekannten Hydroxylinien oder beides zusammen schuld ist. Das führt jedoch nicht zu Zweifeln an der Größenordnung des Endergebnisses. Die Gesamtintensität sämtlicher längerwelligen Hydroxylbanden, die unseren Untersuchungsmethoden augenblicklich zugänglich sind, ist offenbar um einen Faktor von der Größenordnung 1000 oder 10000 größer als die Intensität der bekannten roten Linie der Nachthimmelstrahlung bei 6300 Å [KRASSOWSKI (1951 a) und SCHKLOWSKI (1951)]. Das bedeutet, daß die absolute Intensität der langwelligen Strahlung des Hydroxyls in der Größenordnung $1 - 10 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ liegt. Man kann sich nur schwer vorstellen, daß in dem Gebiet größerer Wellenlängen als 15000 Å irgendwelche ebenso intensive Elektronenspektren von Atomen oder Molekülen vorhanden sein sollten.

Viele Einzelheiten des Ultrarotspektrums des Nachthimmels und Diskrepanzen im langwelligen Gebiet bleiben ungeklärt. Das kann an der noch nicht identifizierten Strahlung liegen, die nicht vom Hydroxyl herrührt. Die Überdeckung der Elemente des Hydroxylspektrums durch fremde Banden kann die Ursache dafür sein, daß die effektiven Wellenlängen und Intensitäten nicht der Erwartung entsprechen. Das Fehlen einer vollständigen Identifizierung des Nachthimmelspektrums macht es zweckmäßig, nach anderen Zuordnungen zu suchen. Selbstverständlich kann das alles nur als Arbeitshypothese ohne Anspruch auf absolute Zuverlässigkeit aufgefaßt werden. Wir beschränken uns deshalb auf eine flüchtige Diskussion dieser Dinge.

Gibt es in der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels neben den Hydroxylbanden auch die des anderen Hydrids NH? Das Rotationsschwingungsspektrum des NH konnte bisher unter Laboratoriumsbedingungen noch nicht beobachtet werden, ebenso wie das entsprechende Spektrum des Hydroxyls. Eine Berechnung des NH-Spektrums ist schwierig wegen des Fehlens genauer Molekularkonstanten dieses Moleküls. Versuchsweise wurde jedoch angenommen, sie seien nahezu gleich den Mittelwerten der entsprechenden Konstanten für die Moleküle CH und OH [LUKASHENJA und KRASSOWSKI (1951 b)]. Im

unteren Teil des Diagramms der Abb. 7 sind einige der auf diese Weise erhaltenen charakteristischen Lagen der Rotationsschwingungsbanden des NH-Moleküls angegeben. Die Kanten des *R*-Zweiges im Roten sind mit R_k bezeichnet. Ihre mangelnde Übereinstimmung mit den Einzelheiten des Nachthimmelspektrums ist nicht derart, daß man die Existenz einer NH-Strahlung ganz ausschließen könnte. Man muß darauf hinweisen, daß die in Abb. 3 angegebenen Lagen der vermuteten Banden zur Serie —4 gehören und Übergängen von hohen Schwingungstermen aus entsprechen. Die übrigen Banden dieser Serie, die zu Übergängen von tieferen Termen aus gehören, liegen im kürzerwelligen Spektralgebiet bis zu 8300 Å. In Analogie zum Hydroxyl in den hohen Schichten der Erdatmosphäre kann man jedoch vermuten, daß innerhalb einer Serie hoher Ordnung die Intensitäten stark abnehmen, wenn man zu tieferen Ausgangstermen übergeht.

Wie bereits gesagt, ist der gesamte von uns untersuchte ultrarote Spektralbereich des Nachthimmels außer von Linien und Banden von einer Strahlung erfüllt, die sich bisher nicht in Einzelheiten auflösen läßt. Möglicherweise beruht diese Strahlung in irgendeiner Weise auf dem NO₂-Molekül. Es ist nicht uninteressant, festzustellen, daß KAPLAN kürzlich eine ähnliche Strahlung erhielt, als er das Nachthimmelspektrum unter Laboratoriumsbedingungen künstlich reproduzierte [KAPLAN (1950)]. Er erhielt diffuse NO₂-Banden, die im sichtbaren Gebiet begannen und sich bis zu einer langwelligen Grenze von 9000 Å erstreckten, die durch die Empfindlichkeitsgrenze des Fotomaterials, das bei der Aufnahme des Spektrums benutzt wurde, bedingt wurde.

Die breite diffuse Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 9712 Å, die im langwelligen Gebiet teilweise auf die Strahlung des NH zurückgeführt werden kann, kann auch auf der durch die Erdatmosphäre gestreuten Sonnenstrahlung beruhen. Spektren des Tageshimmels, die wir mit unseren Spektrographen erhielten, deuten auf das Vorhandensein eines schwachen Intensitätsmaximums bei 9700 Å und auf eine monotone Abnahme in Richtung auf längere Wellen hin. Erweist sich eine derartige Vermutung in der Folge als richtig, so muß man annehmen, daß unsere Spektren zu einer Zeit erhalten wurden, als die Ultrarotstrahlung der hohen Atmosphärenschichten die durch die Atmosphäre gestreute Sonnenstrahlung nicht wesentlich übertraf.

Hiermit beschließen wir unseren ganz kurzen Überblick über das gegenwärtig vorliegende Tatsachenmaterial über die Ultrarotstrahlung des Nachthimmels. Man kann kaum daran zweifeln, daß er erst ein Anfangsstadium in der Erschließung der Geheimnisse der Strahlung der hohen Atmosphärenschichten kennzeichnet. Verschiedene Vermutungen bedürfen einer Nachprüfung und Präzisierung, und ständig wird neues Tatsachenmaterial angehäuft, das zur Lösung immer neuer Probleme Anlaß gibt. Offenbar ist die Ultrarotstrahlung des Nachthimmels ihrer absoluten Intensität wie auch ihrer spektralen Zusammensetzung nach veränderlich. Man kann jedoch augenblicklich kaum irgend etwas Bestimmtes über den Umfang dieser Veränderungen aussagen. Ebenso wie bei uns mußte auch im Ausland das neue reiche Tatsachenmaterial zu Versuchen anregen, den Anregungsmechanismus der Nachthimmelstrahlung aufzuklären. Alte Hypothesen wurden bedeutend vervollkommenet und neue aufgestellt. Leider sind sie noch weit von irgendeiner Vollständigkeit entfernt. Wir beschränken uns auf die Erörterung der gebräuchlichsten Annahmen.

Als am zutreffendsten scheint uns die alte Hypothese, nach der die Dissoziationsenergie der Moleküle die Quelle der Nachthimmelstrahlung bildet [KRASSOWSKI (1951a) und KRASSOWSKI und LUKASHENJA (1951b)]. Bei Tage dissoziiert die kurzwellige Sonnenstrahlung die Moleküle der hohen Atmosphärenschichten in ihre Atome. Der überwiegende Anteil dieser Energie wird zur Dissoziation des am leichtesten dissoziierbaren molekularen Sauerstoffs verwandt. Der molekulare Stickstoff dissoziiert nur in unbedeutendem Umfang, da hierzu eine Strahlung erforderlich wäre, die kurzwelliger und deshalb im Sonnenspektrum weniger intensiv ist. Die bei Tage angesammelten Sauerstoffatome garantieren die Strahlung des Nachthimmels. Die Bildung von Molekülen aus Atomen erfolgt am wirksamsten in Dreierstößen. In Höhen von mehr als 100 km, das heißt in der Zone der wirksamsten Dissoziation der Sauerstoffmoleküle, erfährt ein Atom oder Molekül nur einen Dreierstoß in mehreren Stunden. Infolgedessen nimmt die Konzentration des atomaren Sauerstoffs im Laufe der Nacht nicht wesentlich ab, und darauf beruht auch die mehr oder weniger konstante Intensität der Nachthimmelstrahlung. Man kann versuchen, die obere Grenze für die Gesamtintensität dieser Strahlung grob abzuschätzen. Die bei Tage erfolgende Dissoziation steht im Mittel stets im Gleichgewicht mit einem Assoziationsprozeß, der bei Tag und Nacht ununterbrochen abläuft. Der molekulare Sauerstoff wird im wesentlichen nur durch eine Strahlung dissoziiert, die kürzer ist als 1700 Å. Eine rohe Abschätzung der Energie der Sonnenstrahlung, deren Wellenlänge unterhalb dieser Grenze liegt, läßt sich durchführen, wenn man die Sonne als absolut schwarzen Körper mit einer Temperatur von 6000° K ansieht. Selbstverständlich kann eine solche Annahme nur die Größenordnung der uns interessierenden Werte liefern, da die Sonnenstrahlung sowohl reicher als auch ärmer an Ultraviolett sein kann als der absolut schwarze Körper. Die Solarkonstante für die Strahlung unterhalb 1700 Å beträgt unter diesen Einschränkungen $700 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Diese Energie kann nur teilweise zur Dissoziation des Sauerstoffs verwendet werden. Ein gewisser Teil des Sauerstoffs assoziiert bei Tage, der Rest bei Nacht. Die Gesamtintensität der Nachthimmelstrahlung kann demnach einige Hundert $\text{erg cm}^{-2} \text{ sek}^{-1}$ erreichen.

Die Intensität der gesamten bekannten und vermuteten Strahlung des molekularen Sauerstoffs und auch des Hydroxyls ist bedeutend kleiner als dieser Grenzwert. Wohin verschwindet der überwiegende Teil der Dissoziationsenergie? Auf welche Weise verläßt er die hohen Schichten der Erdatmosphäre? Es kam uns immer merkwürdig vor, daß man die Frage nach den Quellen der Energie der Nachthimmelstrahlung so hervorhebt und nicht im Gegenteil die nach den Ursachen der geringen Intensität der bekannten Nachthimmelstrahlung.

Nach allgemein anerkannten Anschauungen kann der atomare Sauerstoff nur mittels Dreierstößen unter Beteiligung von zwei Atomen oder einem Atom und einem Molekül Sauerstoff zum Molekül rekombinieren. Durch die letztere Rekombination entsteht Ozon, und das Sauerstoffmolekül entsteht erst infolge einer bimolekularen Reaktion von Ozon mit Ozon oder atomarem Sauerstoff. Man kann noch einen weiteren Weg für die Rekombination von atomarem Sauerstoff zum Molekül angeben. Zunächst entsteht in Dreierstößen Stickoxyd. Dies tritt dann in eine bimolekulare Reaktion ebenfalls mit Stickoxyd oder

mit atomarem Sauerstoff ein, wodurch ebenfalls molekularer Sauerstoff entsteht. Im Endeffekt ist es unwesentlich, auf welche Weise die Sauerstoffmoleküle entstanden sind. Wesentlich ist nur, daß sie in angeregten Zuständen entstehen können, deren Grenze die Dissoziationsschwelle bildet, die 117 Kilokalorien pro Mol beträgt. Selbstverständlich kann ein Teil dieser Energie an das dritte Teilchen, beispielsweise ein Sauerstoffatom, abgegeben werden. Heutzutage können wir noch nicht vorhersagen, in welchen angeregten Zuständen die neuen Sauerstoffmoleküle entstehen. Prinzipiell kann es sich um die metastabilen Elektronenzustände $F^3\Sigma$, $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ handeln. Die Intensität der beobachteten Banden, die Übergängen von diesen Zuständen aus entsprechen, deutet jedoch darauf hin, daß sie keinen bedeutenden Teil der möglichen Strahlungsenergie des Nachthimmels repräsentieren. Daraus folgt, daß der überwiegende Teil des molekularen Sauerstoffs im Elektronengrundzustand $^3\Sigma$ mit intensiver Schwingungsanregung entsteht. Die Sauerstoffmoleküle können in diesem Zustand sich nicht durch Emission deaktivieren. Was die neugebildeten Ozon- und Stickoxydmoleküle betrifft, so sind sie nach energetischen Überlegungen nur in den Elektronengrundzuständen mit hohen Schwingungstermen möglich. Zum Glück ist es für das Folgende praktisch gleichgültig, in welchem Elektronenzustand sich die neugebildeten angeregten Moleküle befinden.

Früher nahm man gewöhnlich an, daß die in den hohen Atmosphärenschichten neugebildeten angeregten Sauerstoffmoleküle chemisch stabil sind und ihre Anregungsenergie nur durch Abstrahlung oder Mehrfachstöße verlieren. Von dem neuen Standpunkt aus ist die Behauptung von Bedeutung, daß die Atome und Moleküle, die in einem angeregten metastabilen oder einem benachbarten Zustand entstehen, chemisch so aktiv sind, daß sie in den meisten Fällen verschwinden, indem sie mit unangeregten Atomen und Molekülen reagieren und nicht dazu kommen, einen bedeutenden Teil der Anregungsenergie abzustrahlen oder bei Stößen zu verlieren. Dasselbe geschieht mit allen neugebildeten angeregten Produkten. Es tritt eine große Anzahl verschiedenartiger schnell verschwindender und wieder erscheinender Verbindungen auf. Die ständigen Umwandlungen halten an, bis die Reaktionsprodukte ihre Anregungsenergie durch Abstrahlung abgegeben haben. Die Unvermeidlichkeit dieses Prozesses ergibt sich aus einem Vergleich zwischen der Lebensdauer der metastabilen Zustände des molekularen Sauerstoffs, der Lebensdauer einer Anregung bei Stößen und der Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen zwischen Atomen und Molekülen mit Anregungen, die größer als die Aktivierungsenergie sind. Einige Beispiele mögen das belegen. Die mittlere Lebensdauer des angeregten molekularen Sauerstoffs bei Desaktivierung durch Abstrahlung im Zustand $^1\Delta$ beträgt etwa 10 Sekunden, im Zustand $^1\Sigma$ ist sie bedeutend größer und im Elektronengrundzustand praktisch unendlich. Bei Stößen geben die angeregten Moleküle gewöhnlich nur ein Schwingungsquant ab, das einem Übergang zwischen benachbarten Termen entspricht. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß ist um so größer, je höher die Anregung ist. Trotzdem ist im Mittel diese Wahrscheinlichkeit um mehrere Größenordnungen kleiner als 1.

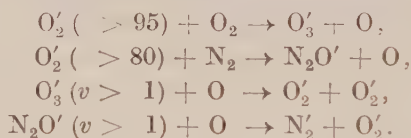
Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit etwa für eine Reaktion der angeregten Sauerstoffmoleküle mit Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen größer als 0.1.

Selbstverständlich erfolgt in einer Höhe von etwa 100 km, wo die Anzahl der Doppelstöße, die das angeregte Molekül erfährt, etwa 10^5 ist, die Reaktion dieses Moleküls mit den Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen, selbst wenn deren relative Konzentrationen nur von der Größenordnung 10^{-4} sind, schneller als seine vollständige Desaktivierung durch Stöße oder Abstrahlung. Die Kette der eintretenden chemischen Reaktionen bricht die durch Emission des am wenigsten metastabilen Produktes erfolgende Desaktivierung ab.

Die Anzahl der chemischen Zwischenreaktionen und Verbindungen, die in den oberen Atmosphärenschichten möglich sind, ist groß. Als Beispiel betrachten wir nur einige davon, indem wir uns auf die von unserem Standpunkt aus wichtigsten beschränken.

Wir bezeichnen das angeregte Produkt mit einem Strich, geben seine Anregungsenergie in Kilokalorien pro Mol oder durch den Schwingungsterm des Grundzustandes an, wenn sich das Produkt vermutlich in diesem Zustand befindet. Bei Aufschreiben der chemischen Formeln setzen wir diese Werte in Klammern hinter die Symbole der Atome und Moleküle.

Wie bereits gesagt, können als primäre angeregte Produkte im wesentlichen nur die Moleküle von Sauerstoff, Ozon und Stickoxyd auftreten. Die ersten wahrscheinlichsten Reaktionen dieser angeregten Moleküle sind die mit den in den hohen Atmosphärenschichten vorhandenen unangeregten Atomen und Molekülen des Sauerstoffs und des Ozons:

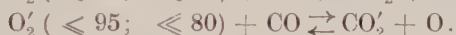
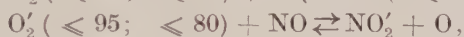
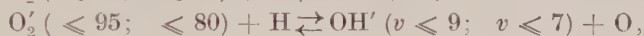
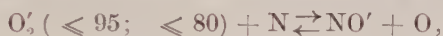


Alle diese Reaktionen werden möglich, wenn die Anregungsenergie des ersten Produktes größer ist als die in Klammern angegebene Größe. Schon die oberflächlichste Beschäftigung mit den beiden Reaktionen zeigt, daß die angeregten Ozon- und Stickoxydmoleküle bei ihren ersten Stößen mit Sauerstoffatomen verschwinden. Ein Charakteristikum dieser Reaktionen ist die Unvermeidlichkeit der Aufteilung der Anregungsenergie auf beide Endprodukte. Im Gegensatz zu den einfachen Stößen findet in diesem Fall eine Übertragung von Schwingungsenergie in Beträgen statt, die größer sind als die Energiedifferenz zweier benachbarter Schwingungsterme. Anders ist das Schicksal der angeregten Sauerstoffmoleküle. Sie werden bei Anregungsenergien unterhalb 95 Kilokalorien pro Mol chemisch stabil gegenüber dem molekularen Sauerstoff und bei Anregungsenergien unterhalb 80 Kilokalorien pro Mol auch gegenüber dem molekularen Stickstoff.

Es sind also die Bedingungen für eine tatsächliche Anhäufung chemisch träger Sauerstoffmoleküle mit einer Anregungsenergie unterhalb 80 Kilokalorien pro Mol und in geringerem Grade mit einer Anregungsenergie unterhalb 95 Kilokalorien pro Mol gegeben. Eine Anregungsenergie, die diese Grenze überschreitet, wird infolge einer dritten und einer vierten Reaktion zwischen den beiden Endprodukten schnell verteilt.

Bestünden die oberen Atmosphärenschichten ausschließlich aus Sauerstoffmolekülen und -atomen und Stickstoffmolekülen, so könnten die im Elektronen-

grundzustand auf höheren Schwingungstermen befindlichen Sauerstoffmoleküle nur durch unelastische Stöße desaktiviert werden. Zur vollständigen Desaktivierung dieser Moleküle wären mehr als 10^5 solche Stöße notwendig. Ihr Schicksal ändert sich jedoch wesentlich, wenn in den oberen Atmosphärenschichten Atome und Moleküle vorhanden sind wie N, H, NO und CO. Ist die relative Konzentration dieser Elemente größer als 10^{-5} , so treten die Sauerstoffmoleküle, die nicht dazu gekommen sind, sich zu desaktivieren, in eine der folgenden Reaktionen mit ihnen ein, die auch in umgekehrter Richtung sehr wirksam sind. Die Wirksamkeit oder Nichtwirksamkeit der inversen Reaktionen hängt in erster Linie von der Fähigkeit der Moleküle NO' , OH' , NO_2' und CO_2' ab, sich schnell durch Abstrahlung zu desaktivieren:



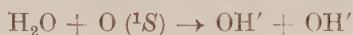
Infolge der angegebenen Reaktionen bilden sich angeregte Moleküle von NO, OH, NO_2 und CO_2 . Wichtig ist, daß diese Moleküle in mehr oder minder großem Umfange imstande sind, sich durch Abstrahlung zu desaktivieren. Wir bemerken ferner, daß infolge dieser Reaktionen nicht nur unangeregte, sondern auch angeregte Sauerstoffatome entstehen können. Die Moleküle NO, NO_2 und CO_2 entstehen offenbar wie die bereits bekannten NH-Moleküle im Elektronengrundzustand, aber in höheren Schwingungszuständen. Leider sind die NO-Moleküle nicht sehr anharmonisch. Ihre intensivste Emission liegt im fernen langwelligen Gebiet, das den heutigen Untersuchungsmethoden unzugänglich ist. Die NO_2 - und CO_2 -Moleküle in höheren Schwingungstermen können in dem gleichen langwelligen Gebiet wirksam emittieren. Anders steht es mit den Hydroxylmolekülen. Wegen der bedeutenden Anharmonizität dieser Moleküle gelingt es, in dem von uns untersuchten Spektralgebiet Rotationsschwingungsbanden hoher Serien zu entdecken. Wahrscheinlich ist in den hohen Atmosphärenschichten die Gesamtkonzentration von N, NO und CO größer als die von H. In Reaktionen mit diesen Teilchen wird der Hauptteil der Energie der primären Anregung abgeführt. In diesem Fall können die beobachteten und vermuteten Banden des Hydroxyls nicht die gesamte Ultrarotstrahlung des Nachthimmels ausmachen. Sehr charakteristisch ist, daß die Grenzanregung des Hydroxyls dem neunten Schwingungsterm entspricht, wenn es sich aus einem Sauerstoffmolekül mit einer Grenzanregung von 95 Kilokalorien pro Mol gebildet hat, dagegen dem siebenten Schwingungsterm, wenn die Grenzanregung des Sauerstoffmoleküls 80 Kilokalorien pro Mol betrug. In der Tat sind die in der Nachthimmelstrahlung beobachteten Hydroxylbanden am intensivsten bei Übergängen vom siebenten und tieferen Schwingungsterm und praktisch nicht beobachtbar bei Übergängen von Termen, die höher sind als der neunte. Die beobachtete Strahlung des Hydroxyls spiegelt also die Besetzung der chemisch stabilsten Zustände des molekularen Sauerstoffs wider.

Nach der Hypothese, die wir entwickelt haben, hängt die Gesamtintensität der Strahlung des Hydroxyls sehr wesentlich von der relativen Konzentration

des atomaren Wasserstoffs im Gemisch sämtlicher Atome und Moleküle ab, die mit den angeregten Sauerstoffmolekülen reagieren können, das heißt von N, H, NO und CO. Die absolute Konzentration dieser Elemente bestimmt hauptsächlich nur die Abstrahlungsgeschwindigkeit der Anregungsenergien, die ursprünglich in den Sauerstoffmolekülen lokalisiert waren. Selbst bei unbedeutenden Konzentrationen von N, H, NO und CO erfolgt jedoch dieser Prozeß in einer Zeit, die verschwindend klein ist, verglichen mit der Länge der Nacht. Die Verringerung der absoluten Konzentration von N, H, NO und CO steigert nur die Rolle der Desaktivierung durch unelastische Stöße. In diesem Fall verringert sich die mittlere Schwingungsanregung der Sauerstoffmoleküle, so daß die Besetzungszahl der tieferen Terme zunimmt. Infolgedessen zeigen sich die intensiveren Banden des Hydroxyls, die von Übergängen aus Schwingungstermen herrühren, die tiefer liegen als die Grenzterme 9 und 7.

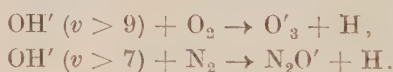
Die Intensitätsschwankungen der Nachthimmelstrahlung können nun versuchsweise durch Änderungen der absoluten und relativen Konzentrationen von N, H, NO und CO erklärt werden. Man kann ferner vermuten, daß die Intensität der Hydroxylstrahlung abnimmt, wenn bei einem Polarlicht infolge Dissoziation durch elektrische Ladungen die relative Konzentration des atomaren Stickstoffs steigt. B. A. BAGARJATZKI (1952) hat anscheinend bereits eine derartige Erscheinung beobachtet.

Der beschriebene vorherrschende Anregungsmechanismus des Hydroxyls ist möglicherweise nicht der einzige. So kann Hydroxyl bis zum neunten Schwingungsterm in dissoziierendem Wasserdampf durch die Reaktion



entstehen. Der Zustand $\text{O}(^1\text{S})$ bildet den Ausgangszustand für die Emission der bekannten grünen Nachthimmellinie 5577 Å.

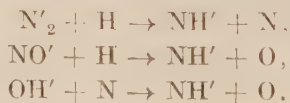
Nicht ohne Interesse ist die Bemerkung, daß vom energetischen Standpunkt aus eine Reaktion des stark angeregten Hydroxyls mit Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen möglich ist:



Diese Reaktionen ermöglichen die stabile Existenz von Schwingungstermen des OH, die höher als der siebente oder insbesondere als der neunte sind.

Die beobachtbare Schwächung der Emission des Hydroxyls in den Banden, die von Übergängen aus höheren Schwingungstermen als dem siebenten herrühren und das praktisch vollständige Fehlen von Banden der Übergänge von höheren Termen als dem neunten ist also in keiner Weise geheimnisvoll und läßt sich aus verschiedenen Ursachen heraus befriedigend erklären.

Da offenbar in den hohen Atmosphärenschichten angeregte Moleküle von N_2 , NO und OH vorhanden sind, ist eine Annahme über ihre weiteren Reaktionen mit atomarem Sauerstoff und Stickstoff am Platze:



Infolge dieser Reaktionen müssen unvermeidlich angeregte NH-Moleküle auftreten. Die vermutlichen Intensitäten der Banden dieses Moleküls beruhen vor allem auf den möglichen Konzentrationen der Atome von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Jedoch liegen augenblicklich noch keine ausreichenden Angaben vor, die entsprechende Schlüsse zuließen. Trotzdem ist es am Platze, auf die Möglichkeit der Reaktion



aufmerksam zu machen. Setzt man die Dissoziationsenergie des molekularen Stickstoffs mit 225 Kilokalorien pro Mol, die Dissoziationsenergie des NH mit 90 Kilokalorien pro Molan (Mittelwert der Dissoziationsenergien von CH und OH), so erhält man unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie dieser Reaktion (12 Kilokalorien pro Mol) eine minimale Anregung des neu entstehenden Stickstoffmoleküls von 147 Kilokalorien pro Mol. Im Fall des molekularen Stickstoffs im Zustand $A^3\Sigma$ entspricht dieser Anregung als tiefster der erste Schwingungsterm. Kann demzufolge nicht das Fehlen der intensiven Banden der Übergänge aus dem nullten Schwingungsterm des Zustandes $A^3\Sigma$ im VEGARD-KAPLANSchen System [CHWOSTIKOW (1948)] als Beweis ihrer bevorzugten Anregung durch eine Reaktion von Stickstoffatomen mit NH dienen? Der molekulare Stickstoff im Zustand $A^3\Sigma$ ist sehr metastabil. Der nullte Schwingungsterm dieses Zustandes kann sich aber nicht anfüllen, denn seine Lebensdauer ist klein, weil der angeregte molekulare Stickstoff in der Reaktion



schnell zerstört wird. Ähnlich liegen die Dinge auch für $\text{HO}_2'(F^3\Sigma)$ infolge der Reaktion mit N.

Wie bereits erwähnt, können atomarer und molekularer Sauerstoff im Augenblick der Molekülbildung durch Dreierstoß angeregt werden. Auch eine Anregung infolge von Zwischenreaktionen unter Beteiligung angeregter Produkte ist möglich. Sehr wichtig ist jedoch, daß die angeregten Sauerstoffatome in den Zuständen 1D und 1S chemisch instabil sind. Sie können hauptsächlich mit Sauerstoffmolekülen in Reaktion treten, wobei die Endprodukte ein angeregtes Molekül und ein unangeregtes Sauerstoffatom bilden:



Eine solche direkte Reaktion sorgt für ein wirksameres Abklingen der angeregten Zustände des atomaren Sauerstoffs als die gewöhnlichen unelastischen Stöße. Die inverse Reaktion kann nur bei bedeutender Dissoziation des molekularen Sauerstoffs wirksam sein. Das Fehlen der Banden des molekularen Sauerstoffs $^1\Sigma - ^3\Sigma$ von höheren als dem nullten Schwingungsterm aus in der Nachthimmelstrahlung läßt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, daß diese Strahlung in Atmosphärenschichten entsteht, in denen der Gehalt an N- und H-Atomen und NO- und CO-Molekülen, die mit $\text{O}_2(^1\Sigma)$ reagieren, so gering ist, daß die Desaktivierung der Sauerstoffmoleküle praktisch nur durch die zahlreichen unelastischen Stöße erfolgt. In diesem Fall ist die mittlere Lebensdauer des $\text{O}_2(^1\Sigma)$ im nullten Schwingungsterm wesentlich größer als die mittlere Lebensdauer im gleichen Zustand in höheren Schwin-

gungstermen, da ein unelastischer Stoß des $O_2(^1\Sigma)$ im nullten Schwingungsterm mit einer um vieles größeren und folglich weniger wahrscheinlichen Energieänderung verbunden ist als der Verlust eines Teils der Schwingungsanregung. Derartige Bedingungen liegen offenbar nur in den tiefsten dichten Atmosphärenschichten vor. Man kann deshalb vermuten, daß die Rotationstemperatur der Banden $^1\Sigma - ^3\Sigma$ die Temperatur des umgebenden Mediums wiedergibt. Die Rotationstemperatur der Banden $^1\Sigma - ^3\Sigma$ des O_2 ist sehr niedrig (150 — 200° K) [MEINEL (1950c), DUFAY (1951)]. Eine solche Temperatur ist nur in einer Höhe von etwa 80 Kilometer im Gebiet des Temperaturminimums möglich. Die Änderung der Rotationstemperatur der Banden $^1\Sigma - ^3\Sigma$ des O_2 läßt sich durch eine Änderung der Höhe erklären, in der diese Strahlung entsteht. Die Ursache für das Verschwinden dieser Banden kann z. B. die Entstehung großer Mengen von N, H, NO und CO in den tieferen Atmosphärenschichten sein.

Der dargelegte Standpunkt kennzeichnet nur eine Seite der Versuche zur Aufklärung der Natur der Nachthimmelstrahlung. Die ersten Hinweise auf das Hydroxyl lenkten für einige Zeit die Aufmerksamkeit von der Frage ab, wohin die Energie der Ultraviolettstrahlung der Sonne kommt, die von den hohen Atmosphärenschichten absorbiert werden kann und ihre Moleküle dissoziiert. Anstatt die Nachthimmelstrahlung als einen Vorgang zu erklären, der Energie abführt, die bei der Molekülbildung freigeworden ist, suchte man nach einer völlig neuen intensiven Quelle für die Anregungsenergie des Hydroxyls.

Wir können deshalb nicht umhin, die Ozon-Wasserstoff-Hypothese zu erwähnen, die zuerst von BITES und NICOLET ausgesprochen und bei uns von I. S. SCHKLOWSKI ausführlich entwickelt wurde [SCHKLOWSKI (1951)]. Vom Standpunkt von SCHKLOWSKI, BITES und NICOLET beruht die Anregung des Hydroxyls auf der Reaktion



Die Wärmetönung dieser Reaktion sorgt für eine maximale Anregung des Hydroxyls nur bis zum neunten Schwingungsterm des Grundzustandes. Die Urheber der Ozon-Wasserstoff-Hypothese brachten diesen Umstand in Verbindung mit der Einsinnigkeit der Ozon-Wasserstoff-Reaktion als Quelle der Anregung des Hydroxyls. Die Zunahme der Besetzungszahlen der tieferen Schwingungsterme wird durch eine partielle Anregung der Sauerstoffmoleküle erklärt, die eines der Endprodukte der Ozon-Wasserstoff-Reaktion bilden. Es zeigt sich, daß sich Sauerstoffmoleküle in den Zuständen 1,1 und $^1\Sigma$ bilden, was jedoch von unserem Standpunkt aus nicht die einzig mögliche Annahme ist, da diese Moleküle auch im Grundzustand in höheren Schwingungstermen entstehen können. Die Rotationstemperatur der Hydroxylbanden, die 260° K beträgt, wird als Temperatur des umgebenden Mediums angegeben. Die Höhe der emittierenden Atmosphärenschicht muß eine der Höhen sein, in denen eine solche Temperatur herrscht, d. h. 40, 75 oder 80 km. Den Vorzug gibt man der Höhe von 75 km. I. S. SCHKLOWSKI nimmt an, in dieser Höhe herrsche eine Konzentration der Ozonmoleküle, die identisch mit der bei Tage sei und die nach WULF und LEMMING 10^7 cm^{-3} beträgt.

Ausgehend von dieser Ozonkonzentration und einer ziemlich zutreffenden Abschätzung der Geschwindigkeit der Ozon-Wasserstoff-Reaktion ($3 \cdot 10^{-12}$)

berechnet man, daß zur Aufrechterhaltung der Intensität der Hydroxylstrahlung im beobachteten Umfang eine Wasserstoffatomkonzentration von 10^{10} cm^{-3} erforderlich ist. Hiernit ist jedoch die bisherige Entwicklung der Ozon-Wasserstoff-Hypothese am Ende.

Im Lichte des oben Gesagten kann das Fehlen der Hydroxylbanden, die von Übergängen aus höheren als dem neunten Schwingungsterm herrühren, im Nachhimmelspektrum nicht als eindeutiger Hinweis allein auf die Ozon-Wasserstoff-Reaktion aufgefaßt werden. Wichtiger ist, daß die Urheber der neuen Hypothese die Aktivierungsenergie der Ozon-Wasserstoff-Reaktion vernachlässigen oder zweifelhafte Werte für diese Größe verwenden. Ihre Berücksichtigung zusammen mit der der Wärmetönung stellt unzweifelhaft fest, daß bei dieser Reaktion als letzter der zehnte Schwingungsterm des Hydroxyls im Grundzustand angeregt wird.

Die experimentellen Ergebnisse betreffs des neunten Schwingungsterms stimmen also nicht nur nicht mit der Ozon-Wasserstoff-Hypothese überein, sondern widersprechen ihr sogar.

Die Bestimmung der Höhe der Schicht, die die Hydroxylbanden aussendet, an Hand der Rotationstemperatur dieser Banden ist ebenfalls nicht ausreichend begründet. Es wurden bereits Überlegungen veröffentlicht dahingehend, daß die Rotationstemperatur der Banden der Nachthimmelstrahlung die Temperatur des umgebenden Mediums nicht genau widerspiegeln kann, wenn die Lebensdauer des Moleküls im angeregten Zustand klein gegenüber dem Zeitraum zwischen Stößen dieser Moleküle oder vergleichbar damit ist. Von unserem Standpunkt aus liegen derartige Bedingungen für viele angeregte Moleküle der hohen Atmosphärenschichten vor, da sie schnell in chemischen Reaktionen verschwinden, ohne überhaupt Zeit zu einer wesentlichen Desaktivierung durch Abstrahlung zu haben. Es ist also zweifelhaft, ob die angeregten Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium stehen. Ein Beispiel für das Fehlen eines solchen Gleichgewichtes bildet die Tatsache, daß die von der Erdatmosphäre emittierten Hydroxylbanden eine Temperatur von 172° K haben, wenn man diese an Hand des Intensitätsverhältnisses der Dubletts bestimmt, während ihre Rotationstemperatur 260° K beträgt [MEINEL (1950b)]. Es ist noch nicht klar, wie die Verteilung der Anregungsenergie auf die Freiheitsgrade des Moleküls im Augenblick seiner Bildung beschaffen ist; unmöglich ist auch zu sagen, ob sich die neugebildeten Moleküle erwärmen oder abkühlen, d. h. ob die Temperatur des Mediums höher oder tiefer ist als die Rotations- und die kinetische Temperatur der strahlenden Moleküle. B. I. STEPANOW äußerte die Vermutung, daß die relativen Besetzungszahlen der Dubletterme sich durch Stöße nicht ändern können und daß die Temperatur des Hydroxyls, die an Hand des Intensitätsverhältnisses der Dublettlinien bestimmt wird, die Temperatur des Moleküls im Augenblick seiner Entstehung angibt. Das würde bedeuten, daß sich die Hydroxylmoleküle nach ihrer Bildung ständig erwärmen. Befinden sich die emittierenden Hydroxylmoleküle nicht im Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium, so gibt die Überlegung von B. I. STEPANOW Anlaß zu der Vermutung, daß die Temperatur des Mediums, in dem die angeregten Hydroxylmoleküle entstehen, die Rotationstemperatur von 260° K etwas übersteigt.

Die kritischen Bemerkungen über einige Einzelheiten der Ozon-Wasserstoff-Hypothese, die wir gemacht haben, können jedoch nicht zu einer völligen Ablehnung Anlaß geben. Schwerer wiegen andere Einwände, die mit der Lokalisierung der Hydroxylstrahlung in einer Höhe von 75 km im Zusammenhang stehen. Die Geschwindigkeit der Ozon-Wasserstoff-Reaktion in dieser Höhe kann die Hydroxylstrahlung nur einige Sekunden lang in dem beobachteten Umfang aufrecht erhalten. Der vermutete Ozonvorrat wird in einigen Zehntelsekunden aufgebraucht. Die Aufrechterhaltung der Ozonkonzentration die ganze Nacht hindurch auf einem konstanten Wert ist grundsätzlich möglich bei einer ununterbrochenen Neubildung von Ozon durch Dreierstöße von Sauerstoffatomen.

Die mittlere Lebensdauer freier Sauerstoffatome in einer Höhe von 75 km ist jedoch bedeutend kleiner als die Länge der Nacht. Deshalb muß zur Aufrechterhaltung einer mehr oder weniger konstanten Konzentration atomaren Sauerstoffs für eine ständige Neubildung von Sauerstoffatomen gesorgt werden. Solange man keine entsprechend intensive Quelle für die Dissoziationsenergie der Sauerstoffmoleküle zur Nachtzeit in einer Höhe von 75 km auffindet, kann die Ozon-Wasserstoff-Hypothese nicht als überzeugend angesehen werden. Es kann sich herausstellen, daß eine Verschiebung nach oben die Ozon-Wasserstoff-Hypothese vor dem Einwand des zu schnellen Verschwindens des atomaren Sauerstoffs rettet. Wir haben aber bereits gezeigt, daß das neugebildete angeregte Ozon schnell verschwindet, indem es mit den Sauerstoffatomen reagiert, wobei sich angeregte, aber chemisch verhältnismäßig stabile Sauerstoffmoleküle bilden. Eine unmittelbare Reaktion des Wasserstoffs mit dem angeregten Ozon sowie auch mit dem angeregten Stickoxyd ist prinzipiell möglich, quantitativ jedoch unwesentlich im Vergleich mit der Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit den angeregten Sauerstoffmolekülen.

Zum Schluß müssen wir auch daran erinnern, daß die vermutete Lokalisation des emittierenden Hydroxyls in einer Schicht in 75 km Höhe schlecht mit der Lokalisation der Strahlung $^1\Sigma - ^3\Sigma$ des O_2 in der gleichen Höhe übereinstimmt, da diese letztere Strahlung auf eine äußerst geringe Konzentration des atomaren Wasserstoffs hindeutet. Hierüber war jedoch schon weiter oben die Rede. Eine derartige Lokalisierung verträgt sich auch nicht mit der Entdeckung von B. A. BAGARJAZKI, daß die Hydroxylstrahlung in der Zone der Polarlichter ausgelöscht wird, die unbedingt in größeren Höhen angesetzt werden muß.

Unsere Darlegungen zeigen, daß die Zusammensetzung — schwache Beimischungen mit eingeschlossen —, der Dissoziationsgrad der Moleküle, die Temperatur und die Dichte der hohen Atmosphärenschichten im Gebiet der Ionosphäre durch Untersuchung und Analyse der Nachthimmelstrahlung festgestellt werden können. Die erfolgreiche Anwendung der neuen Methoden zur Untersuchung von Strahlungen geringer Intensität zu diesem Zweck bildet den besten Beweis für ihre große Wirksamkeit.

Literatur

- BAGARJAZKI, B. A., KRASSOWSKI, W. I., u. MORDUCHOWITSCH, K. I., Doklady Akad. Nauk **82**, Nr. 4, 1952.
 CHWOSTIKOW, I. A., Das Nachthimmelleuchten, 1948.

- DUFAY, J., Comptes Rendus **231**, 1531, 1950.
 DUFAY, J., u. DUFAY, M., Comptes Rendus **232**, 426, 1951.
 KALINJAK, A. A., KRASSOWSKI, W. I., u. NIKONOW, W. B., Doklady Akad. Nauk **66**, Nr. 1, 1949.
 KALINJAK, A. A., KRASSOWSKI, W. I., u. NIKONOW, W. B., Nachr. d. Krim-Observatoriums **6**, 119, 1950.
 KAPLAN, J., Phys. Rev. **78**, 82, 1950.
 KOIPER, P., Die Atmosphäre der Erde und der Planeten, 1951.
 KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **66**, Nr. 1, 1949.
 KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **70**, Nr. 6, 1950 (a).
 KRASSOWSKI, W. I., Nachr. d. Krim-Observatoriums **5**, 100, 1950 (b).
 KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **73**, Nr. 4, 1950 (c).
 KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **77**, Nr. 3, 1951 (a).
 KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **78**, Nr. 3, 1951 (b).
 KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **78**, Nr. 4, 1951 (c).
 KVIFTE, G., Nature **168**, 741, 1951.
 LUKASHENJA, W. T., u. KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **79**, Nr. 2, 1951 (a).
 LUKASHENJA, W. T., u. KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **80**, Nr. 5, 1951 (b).
 LUKASHENJA, W. T., u. KRASSOWSKI, W. I., Doklady Akad. Nauk **81**, Nr. 5, 1951 (c).
 MEINEL, A. B., Astrophys. Journ. **111**, 585, 1950 (a).
 MEINEL, A. B., Astrophys. Journ. **112**, 120, 1950 (b).
 MEINEL, A. B., Astrophys. Journ. **112**, 464, 1950 (c).
 RODIONOW, S. F., Izvestija Akad. Nauk UdSSR, Phys. Ser. **14**, Nr. 3, 1950.
 SCHKLOWSKI, I. S., Nachr. d. Krim-Observatoriums **7**, 34, 1951.

Bemerkungen bei der Korrektur

In seinem Artikel „Die Spektren der Strahlung der Atmosphäre und des Polarlichtes“ in Reports on Progress in Physics **14**, 121, 1952, bezeichnet MEINEL sämtliche ultraroten Banden des Nachthimmelspektrums als MEINELSche Banden. Eine derartige Bezeichnungsweise fordert zu schweren Beanstandungen heraus. Tatsächlich hat MEINEL gar keine neuen Emissionsbanden des Nachthimmels entdeckt. Im Jahre 1950 veröffentlichte er eine sehr qualitative Reproduktion mit dem Spektrum des Nachthimmels bis 8500 Å. Alle hierauf in diesem Gebiet dargestellten Banden wurden aber schon von SLIPHER im Jahre 1933 entdeckt, wenn auch von ihm nicht durchweg identifiziert (siehe Mon. Not. R. A. S. **93**, 657, 1933). Leider wurde wegen der ausgedehnten Reklame, die in den USA für die unrichtigen Arbeiten von STEBBINS, WHITEFORD und SWINGS gemacht wurde (siehe Phys. Rev. **66**, 255, 1944; Astrophys. Journ. **101**, 39, 1945), die Arbeit von SLIPHER der Vergessenheit überantwortet. Das Spektrum von MEINEL unterscheidet sich von dem Spektrum von SLIPHER durch seine größere Dispersion. Das Verdienst MEINELS ist seine Identifizierung einiger Banden dieser Strahlung als Rotationsschwingungsbanden des Hydroxyls, was seiner Zeit auch in der sowjetischen Literatur gewürdigt wurde. Die Erforschung der Ultrarotstrahlung des Nachthimmels, die in der UdSSR schon im Jahre 1939 begann (siehe Uspechi Fiz. Nauk **33**, 572, 1947), erfolgte unabhängig von MEINEL und bildet keine Fortführung seiner Untersuchungen. Die in den sowjetischen Arbeiten erhaltenen Spektren des Nachthimmels bis 12000 Å bestätigten nicht nur vollständig die Ergebnisse von SLIPHER, sondern führten auch zur Entdeckung früher völlig unbekannter und nicht vermuteter Banden. Kennzeichnend ist, daß MEINEL in dem anfangs erwähnten Artikel bemerkt, daß zur Gewinnung der Aufnahmen des Nachthimmelspektrums um 10000 Å mit Hilfe der besten heutigen Photomaterialien eine tausendstündige Belichtung notwendig wäre. In den Arbeiten der UdSSR betrugen jedoch die Belichtungen nicht mehr als einige Stunden.

Die Priorität, Originalität und Bedeutung der sowjetischen Untersuchungen des Ultrarotspektrums der Nachthimmelstrahlung jenseits von 8500 \AA wird von DUFAY (siehe Ann. de Geophys. **7**, 1, 1951), PENDORF (siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen III, 774, Springer-Verlag 1952) und selbst von MEINEL anerkannt, obwohl dieser nur in einer Bemerkung bei der Korrektur des anfangs erwähnten Artikels darauf eingeht. Aus dieser Bemerkung geht hervor, daß er nur mit den ersten sowjetischen Arbeiten in Doklady Akad. Nauk **66**, Nr. 1, 1949; **70**, Nr. 6, 1950, bekannt war. DUFAY und PENDORF bezeichnen ebenfalls sämtliche ultraroten Banden der Nachthimmelstrahlung als MEINELsche Banden und bezeichnen die in der UdSSR ausgeführten Arbeiten als eine gute Bestätigung der Arbeiten von MEINEL. In dem eingangs erwähnten Artikel ist noch von der Veränderlichkeit der Intensität der Sauerstoffbanden der Nachthimmelstrahlung bei 8600 \AA die Rede, die MEINEL ebenfalls als MEINEL-KAPLANSche Bande bezeichnet, obwohl SLIPHER ihr Vorhandensein schon im Jahre 1933 vermutete. Im Gegensatz zu seinen früher veröffentlichten Arbeiten sagt MEINEL, daß diese Sauerstoffbande verglichen mit der benachbarten Strahlung manchmal von überwiegender Intensität ist. In der sowjetischen Literatur wurde jedoch vor MEINEL bereits hiervon gehandelt (siehe Doklady Akad. Nauk **81**, Nr. 5, 1951); neu sind nur die wenigen Worte von MEINEL, daß die Bande bei 8600 \AA im Spektrum frühmorgens stärker ist. Ebenda äußert MEINEL eine Vermutung über die Natur der diffusen Strahlung im Ultrarotspektrum des Nachhimmels, die bis dahin noch nirgends beschrieben worden war, außer in sowjetischen Arbeiten (siehe Doklady Akad. Nauk **79**, Nr. 2, 1951; **80**, Nr. 5, 1951; **81**, Nr. 5, 1951). Er vermutet, daß das diffuse Spektrum bei einer Rekombination der Hydroxylmoleküle aus Wasserstoff- und Sauerstoffatomen in Zweierstößen entsteht. In den Arbeiten, die in der UdSSR veröffentlicht wurden, ist davon die Rede, daß die Ultrarotstrahlung des Nachhimmels (diffus oder in Form von Banden) nicht allein aus den Rotationsschwingungsbanden des Hydroxyls besteht (siehe Doklady Akad. Nauk **79**, Nr. 2, 1951; **80**, Nr. 5, 1951; **81**, Nr. 5, 1951). Offenbar kann MEINEL nicht umhin, diese Tatsachen zu beachten.

Übersetzt von H. VOGEL.

In den nächsten Heften erscheinen u. a. Beiträge von K.-TH. WILKE sowie Übersetzungen aus den Uspechi Fiz. Nauk (S. W. WONSOWSKI, A. G. SAMOILOWITSCH — L. L. KORENBLIT).

„Fortschritte der Physik“, Bd. 1, Heft 5, 1953

Herausgeber: Prof. Dr. Friedr. Möglich, Prof. Dr. Rudolf Ritschl und Prof. Dr. Robert Rompe; Manuskripte sind zu richten an die Schriftleitung: Dr. K. W. Böer und Diplom-Physiker E. Niekisch, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität Berlin, Berlin N 4, Hessische Str. 2. Verlag: Akademie-Verlag, GmbH, Berlin W 8, Mohrenstr. 39, Fernruf: 20 30 96, Postscheckkonto: 350 21. — Die Zeitschrift „Fortschritte der Physik“ erscheint monatlich; Bezugspreis 5.— DM je Heft. — Bestell- und Verlagsnummer dieses Heftes: 1027/1/5. — Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Altenburg, Bez. Leipzig, Carl-von-Ossietzky-Str. 30—31. — Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1226 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik. Printed in Germany.

Neuerscheinung

Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Klasse für Mathematik und allgemeine Naturwissenschaften
Jahrgang 1950 · Heft 6

DR. PAUL LUCKEY

Der Lehrbrief
über den Kreisumfang von
Ġamṣid b. Mas'ūd al-Kāṣī

Herausgegeben
von Prof. Dr. Alfred Siggel

Die islamische Mathematik des ersten Viertels des 15. Jahrhunderts war dem Abendland in der Behandlung arithmetischer Probleme noch in vielen Gebieten voraus. Die Berechnung der Transzendenten II durch al-Kāṣī ist bezüglich der Zahl der Stellen erst ein Jahrhundert später von Ludolf van Ceulen übertroffen worden; in der Methodik bleibt sie bis heute originell. Der Verfasser gibt zunächst eine Übersetzung der Muḥitīya, d. h. des Lehrbriefs über den Kreisumfang, dazu philologische und mathematische Erläuterungen und schließlich den arabischen Text.

VIII und 96 Seiten · 5 Abbildungen · 57 Tafeln · 1952 · DM 20,—

Bestellungen an eine Buchhandlung erbeten

AKADEMIE - VERLAG · BERLIN

FORSCHUNGEN UND FORTSCHRITTE

Nachrichtenblatt

der deutschen Wissenschaft und Technik

Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Akademien der Wissenschaften
zu Berlin · Göttingen · Heidelberg · Leipzig · München
und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften zu Wien von

Prof. Dr. HANS ERTEL-BERLIN

Prof. Dr. HANS KIENLE-HEIDELBERG

Prof. Dr. KURT LATTE-GÖTTINGEN

Prof. Dr. WILHELM WISSMANN-BERLIN

Die Hauptaufgabe der Zeitschrift soll im Sinne des verdienstvollen Gründers Karl Kerkhof auch künftig darin bestehen, durch zusammenfassende Forschungsberichte allgemeinen Charakters aus der Feder hervorragender Forscher den Bedürfnissen des großen Kreises derjenigen Wissenschaftler und Techniker zu entsprechen, die eine Orientierung über die Forschungsergebnisse auf allen Gebieten des „Globus intellektualis“ wünschen. Darüber hinaus soll die Zeitschrift den Gelehrten die Möglichkeit einer beschleunigten Bekanntgabe ihrer neuesten Fortschritte in der Bearbeitung von Spezialproblemen in Form von Kurzberichten bieten. Ferner sollen verdiente Wissenschaftler anlässlich besonderer Gedenktage gewürdigt werden. Ein Tagungskalender wird auf die wichtigsten deutschen und internationalen Tagungen und Kongresse hinweisen, während die Personalnachrichten lediglich Veränderungen bei den Mitgliedern der beteiligten Akademien betreffen sollen.

Die FORSCHUNGEN UND FORTSCHRITTE erscheinen in der
bekannten Ausführung monatlich in einem Heft von 32 Seiten zum
Preise von DM 1,— je Heft

Restbestände früherer Jahrgänge (1926 u. ff.) sind noch lieferbar

Anfragen an den Verlag erbeten

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N